

Diplomová práce

Vodíkové skrehtnutie Q&P ocelí
Hydrogen embrittlement of Q&P steels

Meno autora: Bc. Mária Melicherová

Rok odovzdania: 2021

ABSTRAKT

V teoretickej časti tejto diplomovej práce sú popísané Q&P ocele, ich výroba, chemické zloženie a zvyškový austenit v týchto oceliach. Ďalej je podrobnejšie popísaná vodíková krehkosť, jej druhy a pôsobenie na ocele.

Praktická časť je zameraná na mechanické vlastnosti ocele 42SiCr po tepelnom spracovaní Q&P. Vlastnosti boli skúmané po predchádzajúcom elektrolytickom vodíkovani a deformovaní, pričom bola použitá rôzna prúdová hustota a taktiež rôzne zloženie elektrolytu. Okrem mechanických vlastností bola študovaná aj mikroštruktúra vzoriek. V poslednej časti práce je uvedená fraktografická analýza jednotlivých vzoriek.

Kľúčové slová: Q&P ocel'; vodíková krehkosť; zvyškový austenit; fraktografická analýza; mechanické vlastnosti

ABSTRACT

In the theoretical part of this thesis, there are described Q&P steels, their production, chemical composition and retained austenite in these steels. Further, hydrogen embrittlement, its types and its action on steels are described in more detail.

The practical part is focused on the mechanical properties of 42SiCr steel after heat treatment of Q&P. The properties were investigated after previous electrolytic hydrogenation and deformation, using different current densities as well as different electrolyte composition. In addition to mechanical properties, the microstructure of the samples was also studied. In the last part of the thesis there is a fractographic analysis of individual samples.

Key words: Q&P steel; hydrogen embrittlement; retained austenite; fractographic analysis; mechanical properties

Obsah

1	Úvod.....	2
2	Teoretická časť	3
2.1	Pokročilé vysokopevné ocele AHSS (Advanced High Strength Steel).....	3
2.2	Ocele Q&P (Quenching and Partitioning).....	4
2.3	Výroba a tepelné spracovanie ocelí Q&P	6
2.4	Chemické zloženie a legujúce prvky Q&P ocelí	9
2.5	Fázové premeny a mikroštruktúra v oceliach Q&P.....	10
2.6	TRIP efekt v oceliach Q&P a porovnanie týchto ocelí	15
2.7	Vodíková krehkosť	16
2.7.1	Vodík v oceliach Q&P	16
2.8	Vstup vodíka do ocele	22
2.9	Vplyv vodíkovej krehkosti na mechanické vlastnosti	26
2.10	Mechanizmy vodíkovej krehkosti	27
2.11	Austenit ako vodíková pasca	29
2.12	Lomové povrchy vodíkovej krehkosti	30
3	Experimentálna časť	33
3.1	Skúšobný materiál	33
3.2	Mechanické vlastnosti materiálu pred vodíkováním	44
3.3	Elektrolytické vodíkovanie.....	44
3.4	Fraktografická analýza	50
4	Záver	57
5	Literatúra.....	59

1 Úvod

Táto diplomová práca sa zaoberá oceľami používanými pre automobilový priemysel nazývanými Q&P ocele (Quenching and Partitioning). Tieto ocele sa radia do triedy pokročilých vysokopevných ocelí AHSS tretej generácie (Advanced High Strength Steel). Oceľami prvej generácie sú napríklad TRIP ocele s feriticko-banitickou mikroštruktúrou a podielom zvyškového austenitu a oceľami druhej generácie sú napríklad ocele TWIP, ktoré sú austenitické s vysokým obsahom mangánu. Ocele tretej generácie majú v porovnaní s oceľami prvej generácie lepšiu kombináciu pevnosti a tvarovateľnosti a tiež sú výrazne lacnejšie než ocele druhej generácie. Okrem Q&P ocelí patria do tejto skupiny aj ocele TBF (TRIP-assisted Bainitic-Ferritic) alebo nano ocele. Dôvod vývoja nových ocelí spočíva v tom, že je potreba získať nový typ ocelí s vysokou pevnosťou a dobrou ťažnosťou a zároveň je potreba zlepšiť hospodárnosť pri spotrebe paliva. V neposlednom rade je dôležitým faktorom aj bezpečnosť cestujúcich pri jazde automobilom. Ich mikroštruktúra je zložená z feritu, martenzitu a zvyškového austenitu. Vďaka zvyškovému austenitu, ktorý sa nachádza v mikroštruktúre, dosahujú tieto ocele vynikajúcu kombináciu pevnosti a ťažnosti. Okrem vynikajúcich mechanických vlastností majú tieto ocele aj zvýšenú náchylnosť na vodíkovú krehkosť. Citlivosť na vodíkovú krehkosť zvyšuje napríklad transformácia zvyškového austenitu na martenzit počas deformácie (efekt TRIP). Kvôli tomuto aspektu je dôležitá podrobná analýza vyvíjajúcich sa ocelí na vodíkovú krehkosť.

Úvodná časť práce sa zaoberá obecným opisom pokročilých vysokopevných ocelí. V ďalšej časti práce sú podrobne popísané samotné Q&P ocele, ich výroba, tepelné spracovanie, chemické zloženie, fázové premeny v oceliach a mikroštruktúra. Ďalšou časťou je porovnanie ocelí Q&P s pokročilými vysokopevnými oceľami AHSS prvej generácie – s oceľami TRIP. Záver teoretickej časti je zameraný na vodíkovú krehkosť a jej pôsobenie na vlastnosti ocelí Q&P.

V praktickej časti práce je cieľom zistiť zmenu mechanických vlastností ocelí Q&P po tom, čo do mikroštruktúry difundoval vodík. V úvode experimentálnej časti sú popísané dodané skúšobné vzorky z oceli typu 42SiCr, ich chemické zloženie, pôvodné mechanické vlastnosti a mikroštruktúra. Následne je v práci uvedený spôsob elektrolytického vodíkovania a parametre procesu. V poslednej časti práce je samotné skúšanie materiálu pomocou ťahovej skúšky pri pomalejšej rýchlosti deformácie, vyhodnotenie výsledkov mechanických vlastností, fraktografická analýza a zhrnutie poznatkov o vplyve vodíka na ocele typu Q&P.

2 Teoretická časť

2.1 Pokročilé vysokopevné ocele AHSS (Advanced High Strength Steel)

Súčasný automobilový priemysel, ktorý vyžaduje optimalizáciu hmotnosti a výkonu vozidla, potrebuje materiály s vyššou pevnosťou a dobrou kombináciou pevnosti, tvarovateľnosti, odolnosti proti únave a húževnatosti. V dôsledku toho sa v posledných rokoch čoraz viac zameriava na vývoj nových pokročilých vysokopevných ocelí, tzv. ocelí AHSS (Advanced High Strength Steels). Oceľové plechy, ktoré sa doposiaľ používali na automobilové aplikácie, boli opísané ako AHSS ocele prvej a druhej generácie. Do ocelí prvej generácie patria napríklad DP ocele alebo TRIP ocele. Ich štruktúra je založená na báze feritu. Do ocelí druhej generácie patria austenitické ocele s vysokým obsahom mangánu ako sú napríklad TWIP ocele [1].

Štruktúra pôvodných AHSS ocelí sa skladá z polyedrických zŕn feritu s veľkosťou 25 – 35 μm . Ich chemické zloženie je približne 0,1 % uhlíku, 0,40 % kremíku a 0,45 % mangánu a sú tvariteľné za studena. Mechanické vlastnosti, ktoré tieto ocele dosahujú, je možné uviesť nasledovne:

- Medza klzu od 210 do 550 MPa a pevnosť v ťahu od 270 do 700 MPa – tieto ocele sa nazývajú HSS ocele, teda High-Strength Steel;
- Medza klzu vyššia ako 550 MPa a pevnosť v ťahu vyššia ako 770 MPa – tieto ocele sa nazývajú UHSS ocele, teda Ultra High-Strength Steel.

V poslednej dobe sa začali vyvíjať ocele tretej generácie, ktoré sú výrazne lepšie ako ocele AHSS prvej generácie s ohľadom na kombináciu pevnosti a tvarovateľnosti, ale sú výrazne lacnejšie ako ocele AHSS druhej generácie. Účelom vývoja takýchto ocelí v automobilovom priemysle je získať nový typ ocele s vysokou pevnosťou a dobrou ťažnosťou, aby sa zlepšila hospodárnosť pri spotrebe paliva a zároveň aby sa zvýšila bezpečnosť cestujúcich pri jazde autom. Novodobé AHSS ocele sa mikroštruktúrne skladajú z feritu, martenzitu, bainitu a zvyškového austenitu. Medzi AHSS tretej generácie patria nasledujúce ocele:

- Q&P ocele (Quenching and Partitioning);
- TBF (TRIP-assisted Bainitic-Ferritic);
- Nano ocele [1,2,3,4].

Q&P ocele (Quenching and Partitioning)

Chemické zloženie a mikroštruktúra Q&P ocelí sú prehľadne uvedené v tabuľke 1. Podrobnejšie sú tieto ocele opísané v nasledujúcich kapitolách. Štruktúra Q&P ocelí sa skladá z 50 – 80 % martenzitu, 20 – 40 % feritu a 5 – 10 % zvyškového austenitu.

Tabuľka 1 - Obecné vlastnosti Q&P ocelí [4]

Q&P oceľ	Medza pevnosti [MPa]	Medza klzu [MPa]	Ťažnosť [%]
Q&P 980	980 - 1050	650 - 800	17 - 22
Q&P 1180	1180 - 1300	950 – 1150	8 - 14

TBF ocele (TRIP-assisted Bainitic-Ferritic)

TBF oceľ, ktorá sa tiež radí medzi AHSS ocele tretej generácie, je nízkolegovaná TRIP oceľ s bainiticko-feritickou matricou a metastabilným zvyškovým austenitom s morfológiou filmu. Zvyškový austenit zaisťuje v oceli dobrú tvarovateľnosť za studena a jeho obsah je okolo 12 %. Chemické zloženie a mechanické vlastnosti ocelí TBF sú uvedené v tabuľke 2 a 3 [4].

Tabuľka 2 - Chemické zloženie TBF ocelí v hm. % [4]

C	Mn+Cr+Mn	Si + Al	Nb + Ti
≤0,2	<3	≈1	≤0,05

Tabuľka 3 - Mechanické vlastnosti ocele TBF 980 [4]

Oceľ	Medza klzu [MPa]	Medza pevnosti [MPa]	Ťažnosť [%]
TBF 980	>700	980 – 1470	>14

Predpokladá sa, že táto oceľ v budúcnosti nahradí ocele TRIP. Nachádzajú sa stále v oblasti výskumu, ale v budúcnosti by mohli znížiť hmotnosť karosérie a zvýšiť bezpečnosť pre ďalšie generácie automobilov [4].

Nano ocele

Štruktúra nano ocelí sa skladá z feritickej matrice, sekundárnej fáze boridov a nanoprecipitátov. Takisto aj táto oceľ je stále v oblasti výskumu, ale v budúcnosti sa predpokladá jej zaradenie do priemyslu [4].

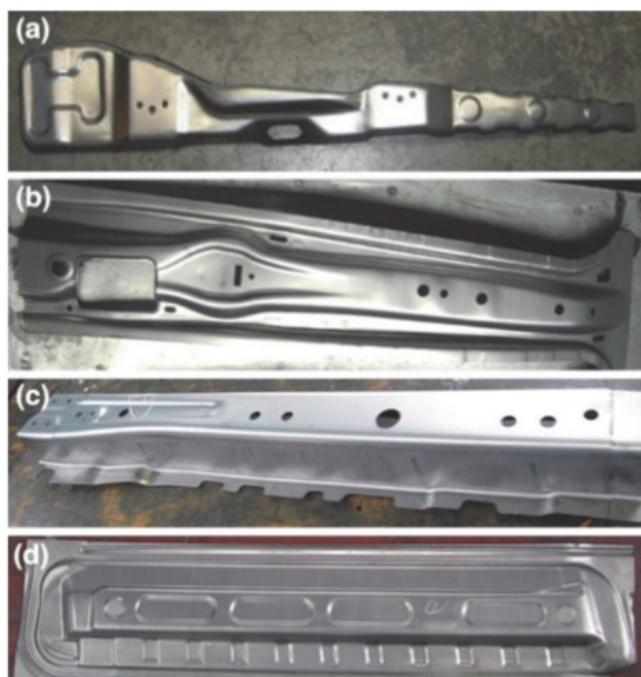
2.2 Ocele Q&P (Quenching and Partitioning)

Proces označovaný ako Q&P (Quenching and Partitioning), tj. proces kalenia a prerozdeľovania, je jedinečná technologická cesta pre výrobu vysokopevných ocelí so značným množstvom zvyškového austenitu. Práve týmto procesom je možné dosiahnuť lepšej

kombinácie pevnosti a ťažnosti. V roku 2003 tento postup navrhol Speer a kol., a to na základe skutočnosti, že uhlík môže difundovať z presýteného martenzitu do susedného netransformovaného austenitu a stabilizovať ho tak pri izbovej teplote [3,5,6]. Mikroštruktúra Q&P ocelí sa skladá hlavne z feritu, latkového martenzitu, ostrovčekov martenzit/austenit, zvyškového austenitu a malého množstva bainitu, ktorý sa vytvorí počas fáze partitioning. Objemový podiel bainitu vytvorený počas procesu partitioning je úmerný teplote ochladzovania. Niektoré stopy bainitu pozorované pri procese partitioning naznačujú, že transformácia bainitu sa vyskytuje v predbežnej fáze procesu partitioning, čo je v celkom dobrej zhode s dilatometrickou skúškou ako bude uvedené ďalej. Spracovanie ocelí procesom Q&P sa môže uplatniť na stredne legované mangánové ocele v systéme C–Si–Mn, C–Si–Mn–Al, kde ide o ideálny zliatinový systém na takéto spracovanie kvôli potlačeniu bainitickej transformácie. Takto spracúvaná oceľ obecné môže dosahovať medze klzu 650 – 1150 MPa, medze pevnosti 980 – 1300 MPa a ťažnosť 8 – 12 %. V mangánových zliatinách sa potom nevytvára počas procesu partitioning bainit ani izotermický martenzit, ale v primárnom martenzite sa tvoria karbidy. Jednotlivé vlastnosti daných fáz sú preto rozhodujúce pri určovaní celkových mechanických vlastností materiálu vrátane pevnosti v ťahu, ťažnosti a tvárnosti [1,7,8,9].

Na to, aby sa mohla charakterizovať mikroštruktúra Q&P ocelí, sa väčšinou používa riadkovací elektrónový mikroskop vybavený difrakciou spätne odrazených elektrónov (EBSD), ktorý umožňuje kryštalografickú analýzu. Zvyčajne má zvyškový austenit vysokú tepelnú a mechanickú stabilitu, v prípade malej veľkosti zŕn, alebo má vysoký obsah prvkov (ako sú uhlík a mangán) [9].

Použitie týchto ocelí, ako už bolo spomenuté, je hlavne v automobilovom priemysle. Kvôli svojim vynikajúcim mechanickým vlastnostiam sú vhodné pre automobilové konštrukčné a bezpečnostné časti, ako sú priečne nosníky, pozdĺžne nosníky, ako zosilnenie stĺpov typu B alebo nárazníky. Niektoré automobilové diely, ktoré sú vyrobené z Q&P ocelí sú zobrazené na obrázku 1 [3].

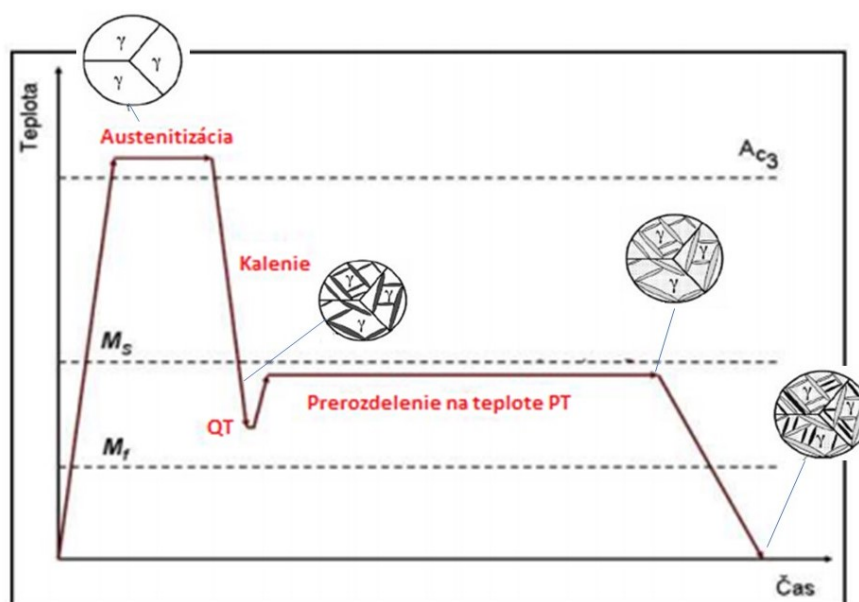


Obrázok 1 - Automobilové diely vyrobené z Q&P ocelí: a) výstuž B-stĺpca, b) vnútorný B-stĺpec, c) predná časť bočného člena, d) vnútorná výplň dverí [3]

2.3 Výroba a tepelné spracovanie ocelí Q&P

Q&P oceľ môže byť buď úplne austenitizovaná alebo interkriticky žíhaná, čím sa získavajú kontrolované objemové podiely feritu a austenitu. Proces Q&P pozostáva zo štyroch fáz: úplná austenitizácia, ochladzovacie štádium na teplotu v rozmedzí $M_s - M_f$, partitioning stupeň a finálne ochladzovacie štádium na izbovú teplotu. Najprv sa oceľ zahreje na teplotu vyššiu ako A_{c3} (tzn. teplota austenitizácie), pričom štruktúra je tvorená austenitom. Materiál sa potom pomaly ochladí na teplotu pod A_{r3} , ktorá je približne $740\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby sa umožnilo vytvorenie určitého množstva proeutektoidného feritu. Feritická fáza hrá významnú úlohu pri zlepšovaní ťažnosti materiálu. Podiel feritickej a martenzitickej fázy sa dá nastaviť presnou reguláciou teploty chladenia. Austenitizovaná alebo interkriticky žíhaná oceľ sa najskôr kalí na teplotu kalenia (QT) v uvedenom teplotnom rozsahu s rýchlosťou ochladzovania vyššou ako $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ a austenitická štruktúra sa čiastočne transformuje na primárny martenzit (α_p). Objemové podiely austenitu a martenzitu môžu byť regulované týmto prerušeným procesom ochladzovania. Po tomto kroku nasleduje tepelné spracovanie pri teplote procesu partitioning, a to buď pri QT (ako jednostupňový proces) alebo vyššej ako QT (dvojstupňový proces). Na tejto teplote nastáva zotrvanie, pri ktorom môže uhlík difundovať z presýteného martenzitu do netransformovaného austenitu, vďaka čomu sa zvýši stabilita netransformovaného austenitu po ochladení na teplotu okolia. Ak sa na austenit neprevedie dostatok uhlíka, časť austenitu sa v konečnej fáze ochladzovania zmení na sekundárny martenzit (α). So zvyšovaním teploty QT

dochádza k neustálej zmene obsahu uhlíka v jednotlivých zložkách. Keď je teplota QT nízka, konečná mikroštruktúra pozostáva z austenitu obohateného o uhlík. Keď je teplota QT vysoká, konečná mikroštruktúra pozostáva z austenitickej fáze menej obohatenej o uhlík. Na obrázku 2 je znázornený schematický diagram Q&P procesu aj s ukázkou vývoja mikroštruktúry. V typickej zliatine ocele by presýtený uhlík v martenzite spôsobil precipitáciu cementitu. Vysoký obsah kremíka však zabraňuje tvorbe cementitu. V dôsledku toho prebytok uhlíka v martenzite difunduje do zvyškového austenitu, pretože austenit s mriežkou kubickou plošne centrovanou vykazuje oveľa vyššiu rozpustnosť v uhlíku ako martenzit s mriežkou kubickou priestorovo centrovanou. Stabilný austenit obohatený uhlíkom sa zachová, keď sa oceľ ochladí na izbovú teplotu. Po tomto jedinečnom tepelnom spracovaní sa dosiahne konečná mikroštruktúra pozostávajúca z feritu, martenzitu a zvyškového austenitu [1,3,10,11].



Obrázok 2 - Schematický diagram Q&P procesu s ukázkou vývoja mikroštruktúry, QT - teplota prechladenia (kalenia), PT - teplota prerozdelenia [11]

Podľa Speera a kol. [1] je možné urobiť výpočet optimálnej teploty ochladzovania a zodpovedajúceho podielu austenitu a obsahu uhlíka podľa modelu obmedzenej uhlíkovej rovnováhy (CCE – Constrained Carbon Equilibrium). Tento model predpokladá, že sa zabráni konkurenčným reakciám, ako je precipitácia karbidov alebo vznik bainitu. Uskutočňuje sa difúzia uhlíku z martenzitu do austenitu, pričom železo a ani substitučné atómy nemôžu difundovať. Tvorba bainitu alebo precipitácia karbidov pôsobia ako pasca pre uhlík, ktorý zhoršuje stabilitu austenitu. K tomu, aby sa dosiahlo spomalenie precipitácie karbidov, sa používajú niektoré legujúce prvky, ako napríklad kremík a hliník. Relatívne objemové podiele

martenzitu a netransformovaného austenitu pri ochladzovacej teplote sa počítajú na základe vzťahu Koistinen-Marburger:

$$m(T) = 1 - \exp(-B(M_s - T)), \quad (1)$$

kde: m je podiel martenzitu [-],

M_s je teplota martenzit štart [$^{\circ}\text{C}$],

B je Koistinen-Margburgerov koeficient [$^{\circ}\text{C}^{-1}$],

T je teplota [$^{\circ}\text{C}$].

Predpokladá sa, že všetok uhlík sa pred ochladením koncentruje v austenite, pretože rozpustnosť uhlíka vo ferite je veľmi nízka, a preto je stabilita austenitu zvýšená v porovnaní s homogénnym austenitom. Práve spracovanie procesom Q&P je účinným spôsobom na udržanie významného objemového podielu austenitu. Výsledkom modelu CCE je teda optimálna teplota ochladzovania, tj. 245°C , pri podiele zvyškového austenitu približne 12,1 obj. %. Atómy uhlíka sa v celej oblasti postupne homogenizujú. Nakoniec sa dosiahne rovnomerná distribúcia uhlíka v celom austenite. Priemerná koncentrácia uhlíka v zvyškovom austenite je takmer rovnomerná bez ohľadu na čas rozdelenia. Počas čiastočnej austenitizácie pri 850°C sa vytvára medzikritický ferit s polygonálnou morfológiou. Tvorba tohto feritu môže znížiť veľkosť austenitického zrna a súčasne zvýšiť zodpovedajúcu koncentráciu uhlíka v austenite, čo by zvýšilo stabilizáciu austenitu. Pretože karbidy mikrolegúr majú lepšiu chemickú stabilitu ako cementit, môžu sa vytvoriť z už existujúceho cementitu v martenzite alebo priamo z nukleátu, a rastú vo vnútri martenzitickej matrice. Karbidy mikrolegúr, ktoré precipitujú už vo vnútri martenzitu, konkurujú cementitu a viažu atómy uhlíka v martenzite. Toto efektívne potlačuje tvorbu cementitu. Výsledkom toho je lepšie prerozdelenie uhlíka pri vyššej teplote a dlhšom čase, čo je výhodnejšie pre priemyselné využitie procesu Q&P [1,12,13].

Veľkosť pôvodných austenitických zŕn v oceliach Q&P má tiež zásadný význam z hľadiska kinetiky prerozdelenia uhlíku z martenzitu do netransformovaného austenitu. Aj keď difuzivita intersticiálneho uhlíku je pri teplote procesu partitioning dostatočne vysoká, zachytávanie uhlíku pri dislokáciách a tvorba karbidov v martenzite interferuje s rozdelením uhlíku. Keď sa difúzna vzdialenosť od martenzitu k austenitu zníži zmenšením veľkosti zŕn, kinetika delenia uhlíku sa zrýchli. Podľa niektorých štúdií sa rozdeľovanie substitučných prvkov odohráva v blízkosti fázových hraníc. Preto sa očakáva, že sa stabilizačný účinok austenitu rozdelením uhlíku a substitučných legujúcich prvkov zosilní v mikroštruktúre pozostávajúcej z malého

množstva dosiek martenzitu a austenitu. Veľkosť pôvodných austenitických zŕn je tiež kľúčovým faktorom, ktorý ovplyvňuje mechanické vlastnosti ocele Q&P [8].

Zníženie medze pevnosti v ťahu počas procesu partitioning je spôsobené zmäkčením martenzitu. Medza klzu ocele sa evidentne zvyšuje v predbežnom štádiu procesu partitioning, v ktorom dochádza väčšinou k transformácii bainitu, ako bolo uvedené vyššie, ale takmer zostane stabilná aj po zastavení transformácie bainitu. Tvorba bainitu je základným mechanizmom, ktorý vedie skôr k zmene objemu vzorky v procese partitioning ako k izotermickej martenzitickej nukleácii a rastu, pretože tu použitá teplota PT pri procese partitioning je vyššia ako teplota M_s [7].

Plastická deformácia je fyzicky spojená s klzom dislokácií a rotáciou kryštálovej mriežky. Veľkosť lokálnej dezorientácie sa zvyšuje so zvyšujúcim sa napätím. V priebehu plastickej deformácie sa lokálna dezorientácia vyvíja nehomogénne v rôznych oblastiach. Najmä lokálna dezorientácia má tendenciu byť väčšia v blízkosti rozhraní ferit/martenzit. Dôvodom je, že plastická deformácia sa prednostne vyskytuje vo ferite, ktorý je mäkkší ako martenzit. Keď sa dislokácia presunie k feriticko/martenzitickému rozhraniu, rozhranie dislokačnému pohybu zabráni [7].

2.4 Chemické zloženie a legujúce prvky Q&P ocelí

Typické chemické zloženie Q&P ocelí je uvedené v tabuľke 4. Q&P ocele sú hypoeutektoidné zliatiny železo – uhlík, ktoré zvyčajne obsahujú 0,15 – 0,30 % C, podobne ako je tomu pri TRIP oceliach. Ocele Q&P tiež obsahujú legujúce prvky, ako je kremík, ktoré bránia precipitácií cementitu (Fe_3C), ktorý je prítomný v bežných oceliach pri izbovej teplote. To udržiava vysokú koncentráciu uhlíka v austenite, ktorý sa tak stáva pri izbovej teplote stabilný. Obsah uhlíka je obmedzený do uvedeného množstva z dôvodu zhoršenia zvarateľnosti. Obsah mangánu je relatívne vysoký, pretože zvyšuje kaliteľnosť a stabilitu austenitu. Kremík sa používa na stabilizáciu austenitickej fázy počas nepretržitého žihania, pretože kremík významne zvyšuje aktivitu uhlíku vo ferite aj v austenite a znižuje rozpustnosť uhlíku vo ferite. Vďaka dobrej kombinácii mechanických vlastností týchto ocelí nie sú za potreba ďalšie legujúce prvky, aj keď je možnosť využiť mikrolegovanie. Základným princípom v procese Q&P je udržiavanie vhodnej stability zvyškového austenitu prostredníctvom optimalizácie chemického zloženia (prvky ako sú uhlík, mangán, kremík atď.), zjemnenie zrna a morfológia fáz [3].

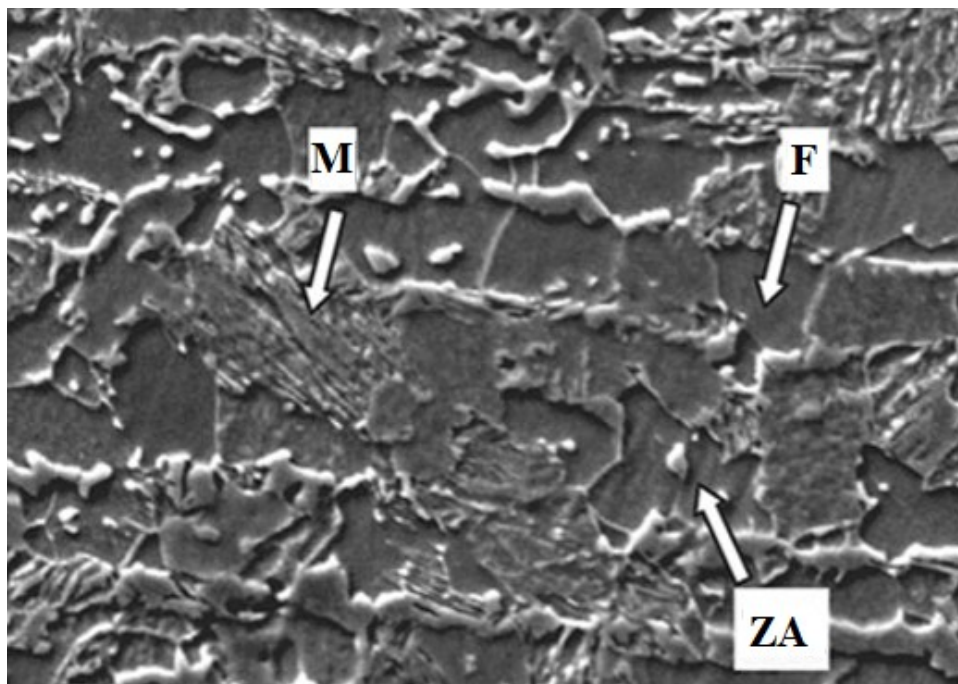
Tabuľka 4 - Chemické zloženie ocelí Q&P v hm. % [3]

C	Mn	Si	Al	P	S
0,15 – 0,30	1,5 – 3,0	1,0 – 2,0	0,02 – 0,06	< 0,015	< 0,01

Uhlík a mangán sú dobre známe stabilizátory austenitu. Už skôr bol zaznamenaný synergický účinok pridania kremíku a chrómu pri zvyšovaní objemového podielu zvyškového austenitu počas spracovania Q&P. Objemový podiel austenitu sa zvyšuje so zvyšujúcou sa teplotou kalenia (prechladenia) QT. Pri teplote QT_{max} sa získa maximálny objemový podiel zvyškového austenitu v konečnej mikroštruktúre. Nad teplotou QT_{max} je stabilita austenitu pred konečným ochladením príliš nízka a so zvyšujúcou sa teplotou QT sa vytvára zvyšujúci sa objemový podiel sekundárneho martenzitu. So zvyšujúcou sa teplotou QT je množstvo uhlíka rozdelené na jednotku objemu austenitu stále menšie. Pokles teploty QT_{max} súvisí so skutočnosťou, že zvýšenie obsahu uhlíku má za následok zníženie teploty M_s [10].

2.5 Fázové premeny a mikroštruktúra v oceliach Q&P

Mikroštruktúra komerčných ocelí Q&P pozostáva predovšetkým z martenzitu (50 – 80 %) vytvoreného počas kalenia a feritu (20 – 40 %) vytvoreného z fázy austenitu počas pomalého ochladzovania a z dispergovaného zvyškového austenitu (5 – 10 %), ktorý bol stabilizovaný obohatením uhlíku počas procesu partitioning. Snímka mikroštruktúry zachytená skenovacím elektrónovým mikroskopom je zobrazená na obrázku 3 [3].



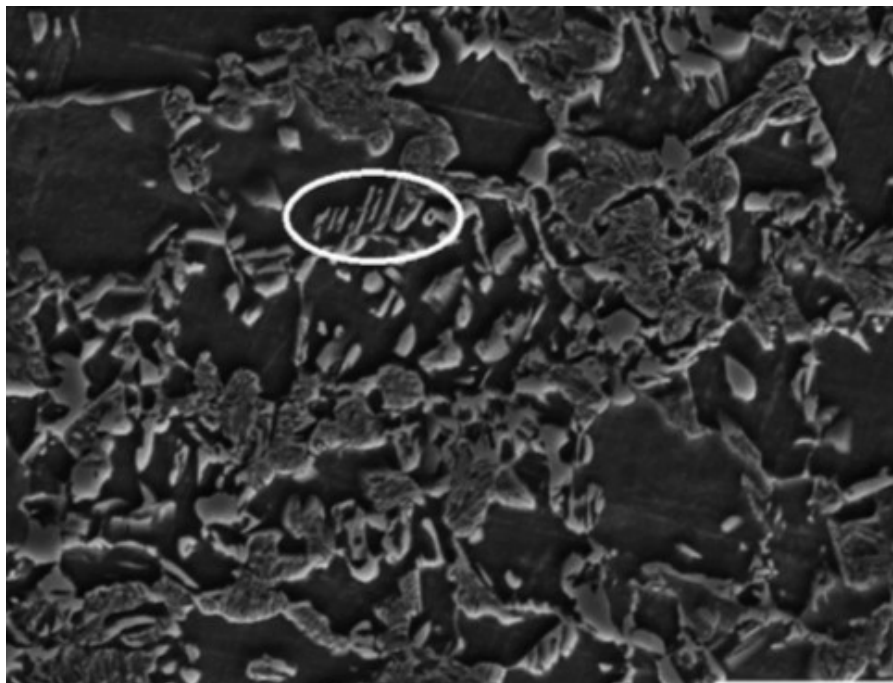
Obrázok 3 - Mikroštruktúra oceli po procese Q&P (SEM): M - martenzit, F – ferit a ZA - zvyškový austenit [3]

Všeobecne je transformačné správanie objemového podielu zvyškového austenitu (V_γ) rozdelené do dvoch stupňov: rýchly pokles pri nízkych napätiach (štádium I) a pomalší pokles pri vysokých napätiach (štádium II). Avšak v niektorých prípadoch, obvykle pri testovaní pri vyššej teplote, je prvý stupeň menej výrazný a podiel zvyškového austenitu klesá takmer konštantnou rýchlosťou od začiatku deformácie. Tu by sa malo poznamenať, že rýchlosť transformácie ($dV_\gamma/d\varepsilon$) pri nižšej testovacej teplote je rýchlejšia ako miera transformácie pri vyššej teplote, čo znamená zníženú mechanickú stabilitu austenitu pri nižších teplotách v dôsledku menšej hnacej sily. Toto správanie pri malých napätiach je typické pre transformáciu napätovo indukovaného martenzitu [3].

Zmäkčenie martenzitu, kinetika transformácie bainitu, množstvo a stabilita zvyškového austenitu majú spoločné účinky na mechanické vlastnosti. Plastická deformácia je známa ako heterogénny proces vo viacfázových mikroštruktúrach. Dutiny a malé praskliny sa prednostne iniciujú z oblasti relatívne veľkej koncentrácie napätia. Vysoké vnútorné napätie sa vytvára v dôsledku nekompatibilného transformačného napätia sprevádzajúceho martenzitickú transformáciu. Z tohto dôvodu sú pre pochopenie mechanických vlastností Q&P ocelí nevyhnutné základné štúdie transformačného správania zvyškového austenitu počas deformácie [7].

V predbežnej fáze procesu partitioning materiál vykazuje výraznejšiu dilatáciu, čo naznačuje, že množstvo bainitu sa v tejto fáze s časom procesu partitioning rýchlo zvyšuje. Medzitým konečná pevnosť v ťahu klesá a medza klzu ocele sa evidentne zvyšuje. Nárast množstva bainitu uspokojivo vysvetlil nárast medze klzu ocelí v tejto fáze. Medzitým atómy uhlíka v priebehu procesu partitioning migrujú z presýteného martenzitu do netransformovaného austenitu a stupeň presýtenia uhlíkom v martenzite sa značne zníži, čím pôvodný martenzit zmäkne. Na obrázku 4 je vo vyznačenej oblasti možné vidieť stopy bainitu, ktoré vznikli v počiatočnom štádiu procesu partitioning pri 400 °C a po čase 500 s. Vyčerpanie uhlíka a zmäkčenie pôvodného martenzitu majú za následok zjavný pokles pevnosti v ťahu. V neskoršej fáze procesu partitioning zostáva medza klzu ocele takmer stabilná, zatiaľ čo pevnosť mierne klesá. Koncentrácia uhlíka sa významne zvyšuje s časom partitioning v predbežnej fáze tohto procesu. Zvýšená koncentrácia uhlíka v austenite by zvýšila stabilitu austenitu a tiež znížila teplotu B_s . Keď teplota B_s klesne na stupeň pod teplotou procesu partitioning (PT), transformácia bainitu sa zastaví. Preto v tejto fáze rozdelenia bola bainitická transformácia takmer dokončená, a preto sa medza klzu udržala stabilná. Súčasne sa počiatočný martenzit s časom partitioning ďalej zmäkčuje a vedie k miernemu poklesu pevnosti.

Rovnomerné predĺženie a celkové predĺženie sa zvýšia s časom partitioning v predbežnej fáze, avšak ďalšie zvyšovanie času procesu partitioning vedie k zníženiu predĺženia, hoci mäkkenie martenzitu pri dlhej dobe partitioning zvyšuje ťažnosť. Príliš stabilný austenit znemožňuje martenzitickú transformáciu indukovanú deformáciou a vedie k nižšiemu predĺženiu [7].



Obrázok 4 - Vytvorený bainit počas procesu partitioning pri teplote 400 °C a čase 500 s [7]

Mikroštruktúra ferit-perlit sa získava valcovaním za tepla, pričom prebieha rozdelenie na malé častice karbidu a distribúcia pozdĺž deformovanej hranice feritových zŕn. Ak je materiál zahrievaný na interkritickú teplotu pri nízkej rýchlosti ohrievania 5 °C/s, potom je dostatočný čas na rekryštalizáciu feritu pred začiatkom tvorby austenitu. Rekryštalizácia feritu, ktorá je riadená migráciou uhlíku z rozhrania, spôsobuje, že častice karbidu predtým distribuované pozdĺž hranice deformovaného feritu boli dispergované v matrici ekvixiálneho feritu. Ďalšie zvýšenie teploty žihania austenitu by mohlo viesť k austenitu, ktorý je nukleovaný na časticách karbidu, čím by sa vytvoril zvyškový austenit [7].

Martenzit ochudobnený o uhlík je primárny martenzit vytvorený počas počiatočného ochladenia. Martenzit s vysokým obsahom uhlíku je sekundárny martenzit, ktorý sa tvorí v konečnej fáze ochladzovania. Mierne nižší obsah uhlíku sekundárneho martenzitu v porovnaní s austenitom môže byť zjednodušene vysvetlený nasledovne. Keď sa sekundárny martenzit vytvoril počas finálneho ochladzovacieho procesu, uhlík sa rozdelil v austenite na fázovej hranici. Ďalšou možnosťou je nejednotné rozdelenie uhlíku v austenite. Počas záverečnej fáze kalenia sa mohol austenit s nižším obsahom uhlíku transformovať na

sekundárny martenzit, zatiaľ čo ostrovčeky austenitu s vyšším obsahom uhlíku sa mohli zachovať. Pri návrhu ocele Q&P sa musí potlačiť tvorba karbidov, aby sa vyvolalo dostatočné rozdelenie uhlíku medzi martenzit a austenit. K precipitácii karbidov v martenzite však môže dôjsť počas fáze partitioning, aj keď ocel obsahuje vysoké množstvo kremíku. Ako je dobre známe, stabilita austenitu sa zvyšuje s obsahom uhlíku. Veľkosť jemných zŕn môže tiež prispieť k väčšej stabilite zvyškového austenitu [10].

Konečná mikroštruktúra aj mechanické vlastnosti ocele spracovanej pomocou Q&P sú závislé od teploty ochladzovania. Pretože austenit sa postupne transformuje na mechanicky indukovaný martenzit, vývoj objemových podielov fáz závisí od napätia. Celkové okamžité napätie potrebné k ďalšej deformácii ocele spracovanej pomocou Q&P je preto závislé od zloženia a vyvíjajúcich sa objemových podielov uvedených štyroch fáz – uhlíkom obohatený austenit, primárny martenzit, sekundárny martenzit a mechanicky indukovaný martenzit. Predpokladá sa, že prírastok práce vykonaný aplikovaným napätím je rovnomerne rozdelený medzi jednotlivé zložky. Indukované napätie σ_γ v zvyškovom austenite sa dá vypočítať podľa rovnice (2):

$$\sigma_\gamma = \sigma_\gamma^{ss} + \sigma_\gamma^{gb} + \sigma_\gamma^{dis}, \quad (2)$$

ktorá zohľadňuje nasledujúce príspevky k pevnosti: spevnenie tuhého roztoku (σ_γ^{ss}), spevnenie hranicami zŕn (σ_γ^{gb}) a dislokačné spevnenie (σ_γ^{dis}) [10].

Uvádza sa, že martenzit, ktorý je rýchlo ochladený, vykazuje relatívne nízku medzu pevnosti a hladký prechod elasticko-plastického chovania bez výraznej medze klzu. Allain a kol. uviedli, že správanie martenzitu nemôže byť vysvetlené pomocou dislokačného mechanizmu. Mechanizmus, ktorý je zodpovedný za počiatočnú ťažnosť pri nízkych napätiach v kalenom martenzite, nie je jasný. Bolo navrhnutých niekoľko možností. Takaki a kol. navrhli, že vysoká hustota nových dislokácií vzniká počas fázovej transformácie a že tieto dislokácie majú vysokú pohyblivosť, čím sa znižuje efekt medze klzu a vyvoláva to zaoblenie krivky napätie-deformácia pri nízkych napätiach. Alternatívne vysvetlenie ponúka Allain a kol., ktorí navrhli, že nehomogénna distribúcia uhlíka v kalenom martenzite môže viesť k mikroštruktúre obsahujúcej oblasti s rôznou tvrdosťou. Tieto oblasti by postupne podliehali rôznym namáhaniam pri zaťažení, čo by viedlo k zaobleniu krivky napätie-deformácia, ktorá by začínala pri nízkych napätiach. Hutchinson a kol. navrhli, že vnútorné pnutia vzniknuté počas fázovej transformácie, môžu byť svojou veľkosťou porovnateľné s plastickým namáhaním a môžu viesť k nízkej medze klzu [10].

Počas namáhania predstavuje zvyškový austenit, ktorý transformuje na napät'ovo indukovaný martenzit, prekážku pre pohyb dislokácií. Toto významne zvyšuje rýchlosť nahromadenia dislokácií. Rýchlosť deformačného spevnenia primárneho martenzitu dosahuje pri malom namáhaní úroveň nasýtenia, čo ukazuje rýchly vývoj hustoty dislokácií smerom k nasýteniu. Pretože bol primárny martenzit s nízkym obsahom uhlíka počas fázy partitioning popustený, čo spôsobilo zmäkčenie v dôsledku zotavenia, došlo k zníženiu medze pevnosti a zvýšeniu ťažnosti v porovnaní so zvyškovým austenitom. Modelové výpočty založené na rozdelení napätia medzi fázami za izotermických podmienok naznačujú, že okrem vývoja dislokačnej hustoty vo fázach, ktoré ho tvoria, ovplyvňuje mechanické vlastnosti Q&P ocele aj kinetika mechanicky indukovanej martenzitickej transformácie a objemový podiel sekundárneho martenzitu. Zvýšená stabilita zvyškového austenitu (odpovedajúca vyššiemu obsahu uhlíku) a pomalšia rýchlosť transformácie, ktorá je skôr výsledkom transformácie vyvolanej pomalým namáhaním, než výsledkom rýchlej napät'ovej transformácií, vedie k zlepšeniu mechanických vlastností Q&P ocele [10].

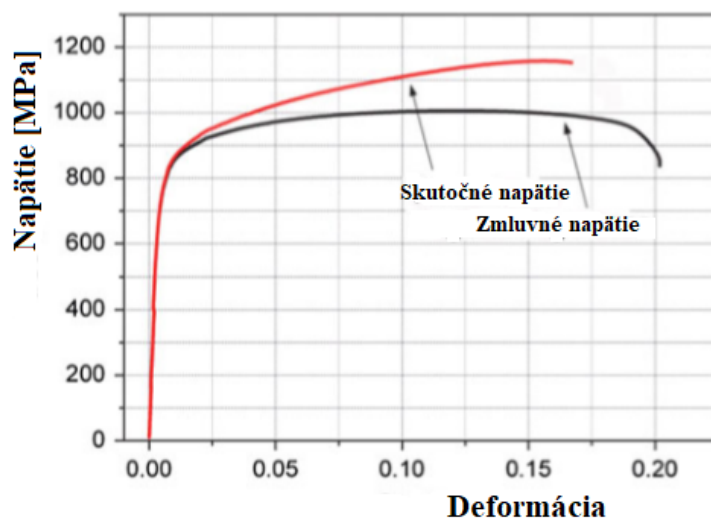
Precipitácia karbidov mikrolegúr (hlavne VC) má významný vplyv nielen na správanie pri prerozdelení uhlíka, ale aj na celý vývoj mikroštruktúry, a teda aj na konečné mechanické vlastnosti. Pridanie mikrolegujúcich prvkov môže účinne zjemniť pôvodné austenitické zrno, čo je veľkou výhodou na zvýšenie pevnosti a ťažnosti súčasne. TRIP účinok sa aktivuje počas deformácie, čo znamená, že austenit sa transformuje na martenzit, čím sa dosiahne vyšší exponent spevnenia. V oceli spracovanej pomocou Q&P, ktorá sa skladala z feritu, martenztiu a zvyškového austenitu, závisí medza klzu na pevnosti mäkkého feritu, zatiaľ čo medza pevnosti v ťahu závisí hlavne od pevnosti tvrdého martenzitu, ako aj na efekte TRIP. Pokiaľ ide o rozdiel v správaní na medzi klzu, je zrejmé, že zmena medze klzu podlieha charakteristikám feritu, avšak precipitácia karbidov mikrolegúr vedie ku zvýšeniu medze klzu. Pevnosť martenzitu evidentne klesá so zvyšujúcim sa časom procesu partitioning v dôsledku jeho popúšťania a zodpovedajúci hydrostatický tlak na austenit sa tiež znižuje. Navyše, väčšia veľkosť austenitu so slabšou stabilitou je tiež prospešná pre výskyt účinku TRIP. Preto exponent spevnenia vykazuje rastúci trend s predĺžením času procesu partitioning. Okrem toho, zmäkčujúci účinok popúšťania martenzitu a znižovanie obsahu sekundárneho martenzitu hrajú hlavnú úlohu v konečnej hodnote medze pevnosti. Preto konečná hodnota medze pevnosti s časom procesu partitioning postupne klesá. Ďalej, menší rozdiel v pevnosti feritu s precipitátmi VC a popusteným zmäkčeným martenzitom môže získať lepšiu plasticitu, ktorá je predstavovaná ako prírastkový trend pre konečné predĺženie a rovnomerné predĺženie so

zvyšujúcim sa časom procesu partitioning. Ako celok sa vynikajúca pevnosť a ťažnosť s optimálnou hodnotou PSE (Product Strength Elongation) vyššou ako 20 GPa pripisuje výskytu TRIP efektu a účinku zosilnenia precipitácie a zjemnenia zrna účinkom karbidov mikrolegúr vo ferite a martenzite [12].

2.6 TRIP efekt v oceliach Q&P a porovnanie týchto ocelí

De Moor a kol. preukázali, že účinok TRIP (Transformation Induced Plasticity) sa vyskytuje aj v oceliach Q&P, čím sa účinne prispieva k zvýšeniu pevnosti. Bolo tiež preukázané, že vplyv migrácie rozhrania martenzit/austenit vedie k výrazným rozdielom vo vývoji mikroštruktúr počas procesu partitioning [3].

Uhlíkom nasýtený metastabilný zvyškový austenit sa považuje za prospešný, pretože počas TRIP efektu môže prispieť k zvýšeniu tvrdosti, tvarovateľnosti a lomovej húževnatosti. Počas deformácie sa rozptýlený zvyškový austenit postupne premieňa na tvrdší martenzit, ktorý vytvára vysokú mieru spevnenia aj pri vyšších úrovniach napätia. Typická krivka napätie-deformácia pre ocele Q&P je znázornená na obrázku 5. Zvyškový austenit v oceli Q&P sa považuje za relatívne stabilnejší v porovnaní s oceľou TRIP, čo je významné pre tvarovateľnosť [3].



Obrázok 5 - Krivka napätie-deformácia pre Q&P oceľ [3]

Deformačne indukovaná martenzitická transformácia nie je okamžitý proces. Niektoré zrná austenitu by mali prejsť rotáciou pred transformáciou na martenzit, a preto by došlo k oneskoreniu výskytu transformácie austenitu a martenzitu. Rotácia zŕn je ďalším mechanizmom prispievajúcim k vysokej ťažnosti ocele TRIP a môže byť rovnako dôležitá ako príspevok transformácie austenitu na martenzit. Rotácie sa pozorujú iba v „zaliatych“

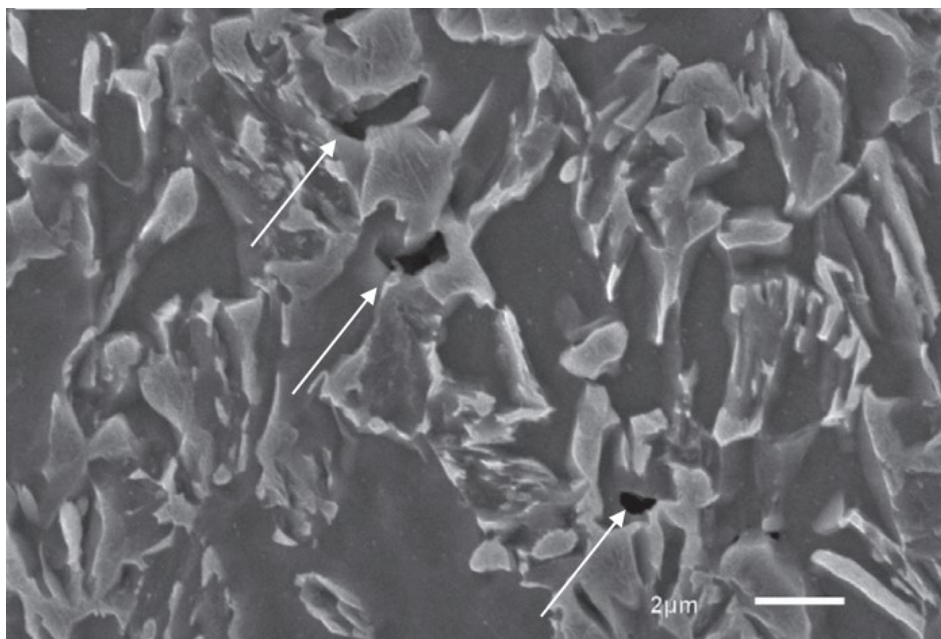
austenitických zrnách v rámci jednotlivých feritických zrn, pretože napäťový stav okolo zaliatých austenitických zrn je omnoho rovnomernejší ako napäťový stav austenitických zrn v trojitých bodoch medzi zrnami feritu. Zrno austenitu sa teda namiesto fázovej transformácie otáča v mäkkej feritickej matrici. Pre fázu fcc, ktorá sa výrazne líši od fáze bcc, vykazuje lokálna dezorientácia malú plastickú deformáciu austenitu. Zvýšenie napätia nevyhnutne vedie k zvýšeniu deformácie v austenite [7].

Pri oceliach s vysokým obsahom Mn sa dá očakávať výskyt deformácií, pretože kombinácia vysokého obsahu uhlíka ($C > 0,5 \text{ \% hm.}$) a pridania Mn zvyšuje energiu vrstevnej chyby austenitickej fáze. Pri TRIP oceliach je táto energia vrstevnej chyby menej ako 15 mJ/m^2 . Z toho vyplýva, že počas deformácie ocele spracováanej pomocou Q&P sa prejavujú javy TRIP aj TWIP. Prítomnosť ultrajemného austenitu by preto mala byť dôvodom na obavy, pretože by mohla viesť k rýchlemu lomu. Schopnosť značnej plastickej deformácie malých austenitických zrn je veľmi pravdepodobne spôsobená twinningovou deformáciou, ku ktorej dochádza pri malých deformáciách. Očakáva sa, že efekt TWIP, teda výskyt deformačných dvojčiat, môže hrať úlohu pri zvyšovaní plasticity oceli spracovanej pomocou Q&P [10].

2.7 Vodíková krehkosť

2.7.1 Vodík v oceliach Q&P

Pokročilé vysokopevné ocele (AHSS) s dvojitou fázou (DP), Q&P ocele a TWIP ocele sú dobrými kandidátmi na výrobu automobilových komponentov na zníženie hmotnosti a zvýšenie bezpečnosti vozidiel. Tieto AHSS ocele však môžu byť ovplyvnené vodíkom, ktorý môže spôsobiť zníženú mechanickú pevnosť a zníženú ťažnosť. Pokiaľ ide o oceľ Q&P, Zhu a kol. zistili, že transformácia zvyškového austenitu na martenzit počas deformácie (efekt TRIP) zvyšuje citlivosť na vodík a miestom iniciácie trhlín je rozhranie martenzit/zvyškový austenit. Ďalej sa preukázalo, že inklúzie znižujú odolnosť ocelí voči vodíkovej krehkosti. Na obrázku 6 je vidieť zväčšený obraz malých vodíkom indukovaných trhlín a mikroštruktúra v ich blízkosti. Ako je naznačené šípkami, bolo pravdepodobné, že trhliny iniciovali na rozhraní blokového zvyškového austenitu a martenzitu alebo vo vnútri martenzitu. Potom sa trhliny šírili cez martenzit do susedného feritu [14].



Obrázok 6 - Vodíkom indukované trhliny [14]

Jedným z hlavných limitov použitia vysokopevnostných ocelí je ich náchylnosť na vodíkové krehnutie. Preto vývoj inovatívnych ocelí s veľmi vysokou pevnosťou vyžaduje dôkladnú analýzu ich náchylnosti na vodíkovú krehkosť. Častice austenitu dispergované v martenzitickej alebo feritickej matici sa spravidla považujú za ireverzibilné pasce na vodík. Prítomnosť veľmi malých a homogénne rozptýlených ireverzibilných pascí môže zohrávať prospešnú úlohu pri krehnutí vodíkom, vďaka ich schopnosti znížiť množstvo rozptýleného vodíka. Je dobre známe napríklad pôsobenie jemných karbidov vanádu na zníženie citlivosti Cr-Mo ocelí k vodíkovej krehkosti. V iných prípadoch môže mať prítomnosť karbidov negatívny vplyv na štrukturálnu integritu ocelí a na ich odolnosť voči vodíkovému krehnutiu, napríklad v prípade karbidov na hraniciach hrubých zŕn. Austenit predstavuje triedu vysokoenergetických pascí vodíka [15].

Vplyv vodíka na vlastnosti v ťahu a lomové vlastnosti bol skúmaný v oceliach s vysokou pevnosťou spracovaných procesom Q&P so značným množstvom zvyškového austenitu. Vysoká pevnosť týchto ocelí sa pripisuje prítomnosti martenzitu, zatiaľ čo dobré ťažné vlastnosti sú spôsobené značným množstvom zvyškového austenitu. Všeobecne sa náchylnosť k vodíkovej krehkosti zvyšuje so zvyšujúcou sa úrovňou pevnosti ocele. Prítomnosť vodíka má nepriaznivý vplyv na mechanické vlastnosti, čo vedie ku katastrofickým poruchám. Austenit sa podľa niektorých autorov považuje za účinné miesto zachytávania vodíka a je prospešné pre zmiernenie náchylnosti k vodíkovej krehkosti v dôsledku nízkej difuzivity a vysokej rozpustnosti vodíka. Naopak, zvyškový austenit je označovaný za škodlivý, pretože metastabilný austenit sa môže transformovať na martenzit, ktorý je náchylný k vodíkovej

krehkosti. Oceľ vyrobená procesom Q&P má vyššiu náchylnosť na vodíkové krehnutie ako konvenčná kalená a popúšťaná oceľ. V oceliach TRIP, ktoré pozostávajú z feritu, bainitu a zvyškového austenitu, sú trhliny spojené s oblasťami zvyškového austenitu, ktorý sa počas deformácie transformuje na martenzit. Preto je veľmi dôležité skúmať potenciálne iniciačné miesta vzniku trhlín v oceliach Q&P. V práci [16] bolo zistené, že náchylnosť k vodíkovej krehkosti v oceli Q&P 980 bola vyššia ako v oceli TRIP 780 s rovnakým chemickým zložením [16].

Rozhrania martenzit/ferit zvyčajne fungujú ako miesta iniciácie trhlín. Pokiaľ ide o oceľ vyrobenú procesom Q&P, pozorujú sa trhliny HIC, ktoré iniciujú na rozhraní martenzit/austenit a potom sa šíria cez zvyškový austenit a martenzit. Kľúčovými faktormi ovplyvňujúcimi vodíkovú krehkosť viacfázových ocelí s vysokou pevnosťou je obsah rozpusteného vodíka, mikroštruktúra a faktor intenzity napätia. Rozdielna rozpustnosť a difuzivita vodíka v rôznych mikroštruktúrach spôsobuje nehomogénnu distribúciu vodíka. Vodík má v austenite desaťkrát vyššiu rozpustnosť ako vo ferite. Martenzit má vyššiu rozpustnosť vodíku v porovnaní s bainitom a feritom. Pri kritickej teplote sa adsorbované atómy vodíka môžu väzovať s inými atómami a molekulami a dočasne tvoria molekuly H_2 a H_3 . Tieto atómy a molekuly môžu byť detekované ako H_2^+ a H_3^+ . Plynňý vodík je ťažké disociovať na povrchu. Ferit má malú schopnosť zachytávania vodíka v dôsledku malej rozpustnosti a rýchlej difúzie vodíka v bcc štruktúre. Podľa výpočtu z objemových podielov troch rôznych fáz v oceli Q&P existovali atómy vodíka skôr v austenite a martenzite ako vo ferite [16].

Dislokácie sa počas fázovej transformácie hromadia medzi austenitom a martenzitom. V oblastiach s vysokou dislokačnou hustotou by mali existovať lokálne vysoké koncentrácie vodíka. Keďže dislokácie sú účinnými pascami vodíka, vodík sa prerozdeľuje kvôli vodíkom zvýšenej mobility dislokácií. Z tohto dôvodu sa predpokladá, že ocele spracované pomocou Q&P majú vyššiu citlivosť na vodíkovú krehkosť ako ocele TRIP v dôsledku prítomnosti latkového martenzitu. Medzitým vodík rozpustený vo zvyškovom austenite poskytuje zdroj vodíka, keď dôjde k fázovej transformácii na martenzit. Potom náchylnosť k vodíkovej krehkosti pri oceliach spracovaných procesom Q&P je teda pravdepodobne vyššia ako pri oceliach po kalení a popúšťaní [16].

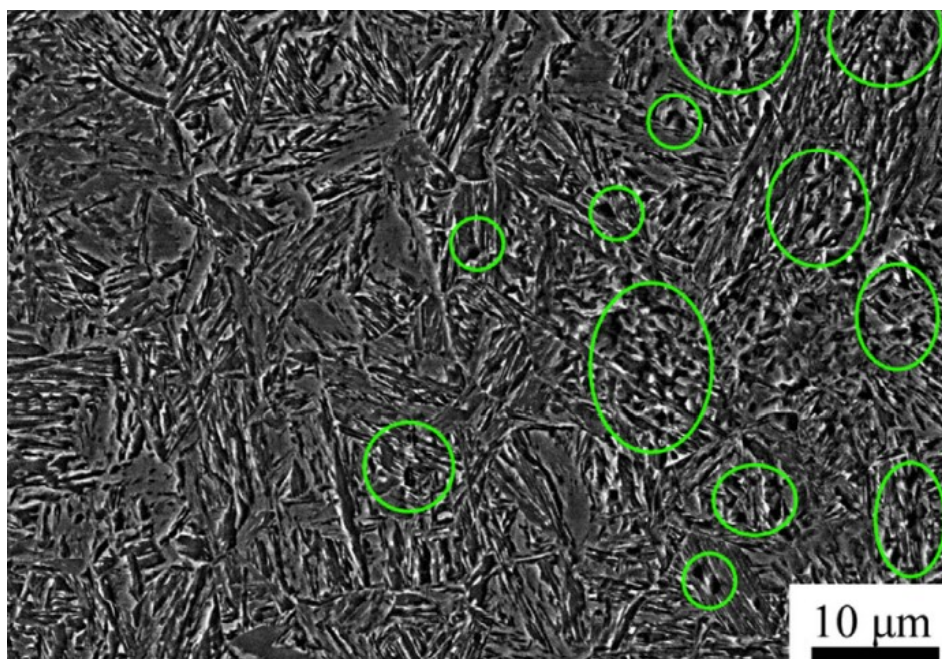
Martenzitická transformácia je navyše sprevádzaná zväčšením objemu. Toto vnútorné napätie prekrýva aplikované ťahové napätie, čo vedie k vysokej intenzite lokálneho napätia v transformovaných oblastiach. Difúzny vodík by sa preto pri namáhaní rýchlo koncentroval v blízkosti rozhraní martenzit/austenit. Dôsledkom vysokej koncentrácie vodíka v blízkosti

týchto rozhraní je to, že medzná súdržná sila je znížená, a tak trhliny iniciujú a šíria sa pozdĺž hranice. Možné pokusy zníženia náchylnosti k vodíkovej krehkosti ocelí Q&P zahŕňajú zavedenie väčšieho množstva vodíkových pascí, ako sú precipitáty a zvýšenie stability zvyškového austenitu, čo si vyžaduje ďalší výskum [16].

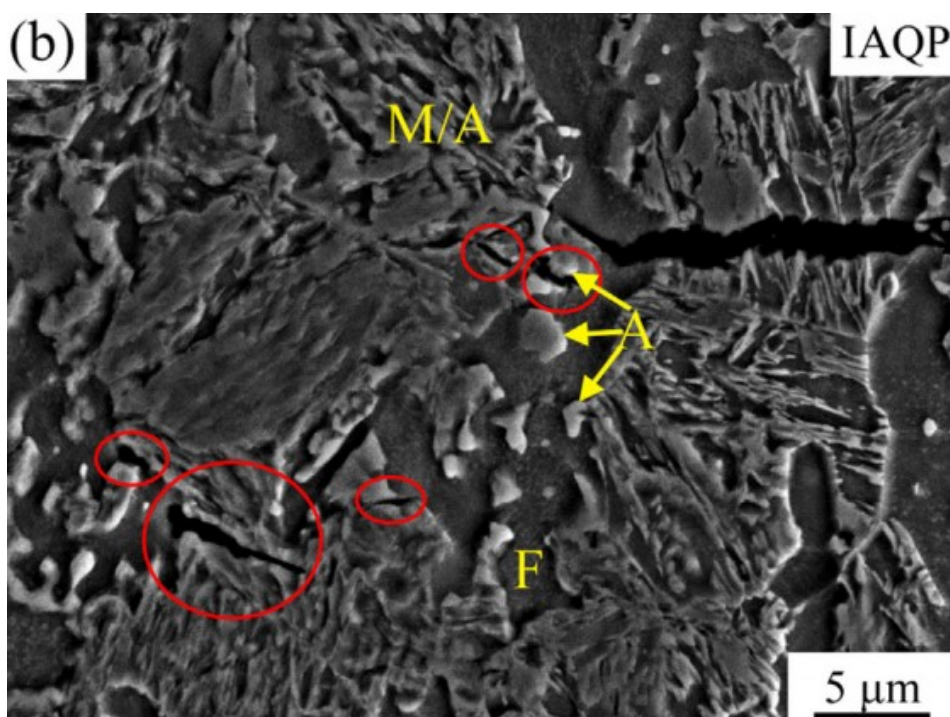
Zvyškový austenit s pravidelným tvarom sa označuje ako blokový typ, ktorý je situovaný buď vo vnútri feritu alebo pozdĺž hranice feritického zrna, zatiaľ čo zvyškový austenit vo forme filmu so strednou šírkou 100 nm je obklopený martenzitickými latkami. Okrem toho môžu zvyškové austenity vo forme blokov a filmov rôzne reagovať s vodíkom. Zvyškový austenit vo forme filmu prispieva k zvýšeniu odporu k vodíkovej krehkosti martenzitickej ocele. Vo všeobecnosti, pre oceľ Q&P s rovnakým chemickým zložením by sa morfológia zvyškového austenitu mohla regulovať úpravou austenitizačnej teploty: úplná austenitizácia vedie k tvorbe zvyškového austenitu vo forme filmu, zatiaľ čo čiastočná austenitizácia vedie k tvorbe zvyškového austenitu vo forme blokov aj filmov [17].

Zistilo sa, že dutiny pozorované v oceli Q&P sa nachádzajú na rozhraní martenzit/austenit, ale tieto dutiny zostávajú navzájom izolované, aby nevytvorili trhliny ako je ukázané na obrázku 7. Zväčšený pohľad na mikroštruktúru pred čelom HIC trhlíny zobrazenej na obrázku 8 pravdepodobne odhaľuje, že trhliny sú iniciované v blokovom zvyškovom austenite (červené krúžky), ktorý sa však vyskytuje hlavne v oceliach IAQP (Intercritical Annealing Quenching and Partitioning). V oceliach Q&P sa naopak vyskytuje austenit vo forme filmu, ktorý je menej náchylný na tvorbu HIC trhlín, a teda aj vodíkovú krehkosť, ako blokový zvyškový austenit [17].

Jedným sľubným spôsobom, ako vyriešiť tento problém, je využívanie karbidov. Karbidy zvyšujú pevnosť mechanizmom precipitačného spevnenia a súčasne predstavujú silné záchytné miesta (pasce), ktoré imobilizujú vodík. Pri procese Q&P môže precipitovať ϵ -karbid v martenzite pri nízkotepeľnom popúšťaní, zatiaľ čo precipitácia cementitu je potlačená. Pri precipitácii ϵ -karbidov v martenzite sa očakáva, že sa množstvo difúzneho vodíka zníži v blízkosti rozhrania martenzit/austenit, čím sa zníži možnosť iniciovania trhlín vyvolaných vodíkom [18].



Obrázok 7 - Dutiny na rozhraní martenzit/austenit v Q&P oceli [17]



Obrázok 8 - Zobrazenie iniciovania HIC trhliny v zvyškovom austenite v tvare blokov v Q&P oceli po interkritickom žíhaní [17]

Atómy vodíka v navodíkovanej vzorke majú tendenciu sa zachytávať pri ϵ -karbidoch. Výsledky naznačujú, že popúšťanie ocele Q&P pri nízkej teplote zvyšuje odolnosť proti degradácii vodíkom. Zvýšenú odolnosť proti vodíkovej krehkosti bolo možné vysvetliť v rámci mechanizmu lokalizovanej plasticity zvýšenej vodíkom, v ktorom rozpustený vodík zvyšuje mobilitu dislokácie. Medzitým sa vodík pohybuje s dislokáciami, čo ďalej zvyšuje mobilitu

a vedie ku zhlukovaniu vodíka na rôznych typoch hraníc. K praskaniu teda dochádza v dôsledku zníženia medznej súdržnej sily spôsobenej lokálne vysokými koncentráciami vodíka. Predpokladá sa, že ϵ -karbid zmiernuje vodíkovú krehkosť znížením obsahu difúzneho vodíka. Na jednej strane ϵ -karbid čiastočne znehybňuje difundujúce atómy vodíka v dôsledku efektu zachytávania. Na druhej strane sa predpokladá, že difúzny koeficient vodíka sa zníži pomocou vodíkových pascií. Dôsledkom týchto dvoch aspektov je to, že obsah difundujúceho vodíka v popustenej oceli Q&PT (Quenching-Partitioning-Tempering) je menší ako obsah v oceli Q&P za rovnakých podmienok vodíkovania. Pri nižšom obsahu difundujúceho vodíka sa účinok pohyblivosti dislokácií zmiernuje, čo vedie k zníženej náchylnosti k praskaniu. Celkovo možno povedať, že zlepšená odolnosť Q&P ocele voči vodíkovej krehkosti sa dosiahne zavedením prechodného ϵ -karbidu do martenzitickej matrice počas popúšťania pri nízkej teplote. Keď precipituje ϵ -karbid, zvyšuje sa koncentrácia vodíka, ktorý nemôže difundovať, čo spôsobuje znížený obsah difundujúceho vodíka v oceli Q&PT [18].

Prítomnosť latkového martenzitu s vysokou hustotou dislokácií uprednostňuje vysoké koncentrácie vodíka v takom martenzite. Okrem toho počas deformácie dochádza k fázovej transformácii zvyškového austenitu na martenzit so sprievodnou expanziou objemu, čím sa zvýši intenzita lokálneho napätia v transformovaných oblastiach. Takto sa vodík zhromažďuje v blízkosti zachovaných rozhraní austenit/martenzit. Vysoká koncentrácia vodíka v pôvodnom alebo čerstvo vytvorenom martenzite a v blízkosti rozhraní takého martenzitu a netransformovaného zvyškového austenitu teda vedie k zníženiu kohéznej energie a iniciácii lomov mechanizmom typu HEDE. Potom vznikajú lomy naprieč martenzitom mechanizmom typu HEDE alebo sa šíri vo ferite v dôsledku zníženia schopnosti feritu zastaviť lom vďaka vodíkom zvýšenej lokalizovanej plasticite (napr. mechanizmom typu HELP) [14].

Vyššia koncentrácia vodíka tak zvyšuje vplyv vodíka. To bolo v súlade so skutočnosťou, že Scharf a kol. zistili, že pozinkované ocele s vysokou pevnosťou vykazujú vyššie koncentrácie vodíka a následne nižšiu odolnosť voči vodíkom vyvolanému oneskorenému lomu, keď by boli ponorené do roztoku NaCl. Preskúmanie lomových plôch podporilo výraznejší vplyv vodíka v tom, že oblasť zmiešaného lomu sa mierne zvýšila, keď sa zvýšil index krehnutia vodíka. K iniciácii trhlín v krehkých oblastiach by mohlo dôjsť mechanizmom podobným mechanizmu vodíkom zvýšenej dekohézie (HEDE) pre subkritický rast trhliny, ktorý je spojený s vodíkom obohateným martenzitom alebo rozhraním zvyškový austenit/martenzit. Malé atómy vodíka, ktoré sú zavedené do vzorky, môžu relatívne ľahko difundovať dovnútra a vystupovať z ocele. Preto v časovom intervale medzi predbežným vodíkaním a skúškami v ťahu určitý vodík

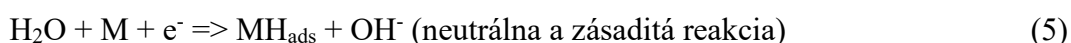
uniká zo vzorky, čo ovplyvňuje náchylnosť ocele na vodíkovú krehkosť. Venezuela a kol. študovali vplyv rôznych časov zotrvania medzi predbežným vodíkovým a testovaním na náchylnosť na vodíkovú krehkosť. Zistili, že martenztické ocele s vysokou pevnosťou v podstate nevykazovali žiadny vplyv vodíka po dobe zotrvania asi 10 minút, keď sa povrchová koncentrácia znížila, ale väčšina vzoriek si v podstate stále udržiavala vysokú koncentráciu vodíka. Navrhli difúzny model na odhad podielu zvyškového vodíka ako funkcie času na základe riešenia Fickových difúzných rovníc s nasledujúcimi hraničnými podmienkami: $t = 0$ s, $C = C_0$ pre $0 < x < L$ a $t > 0$, $C = 0$ pre $x = 0$ a $x = L$. Ich modelom bolo to, že na tenkej vzorke s hrúbkou L spoiatku existoval konštantný obsah vodíka a že vodík vychádzal rovnomerne z oboch strán vzorky. Normalizovaná koncentrácia vodíka je daná rovnicou:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D \pi^2 t}{L^2}\right) \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L}, \quad (3)$$

kde D je koeficient difúzie vodíka [m^2/s], C/C_0 je podiel zostávajúceho vodíka na mieste x vo vzorke po desorpčnom čase t [s] [19].

2.8 Vstup vodíka do ocele

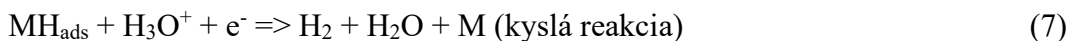
Vodík sa môže zavádzať do ocele karosérie automobilu počas výroby automobilových dielov aj ich prevádzky, všeobecnou koróziou ocele karosérie a štrbinovou koróziou. Takýto vodík v oceli by v kombinácii s aplikovaným napätím mohol spôsobiť vodíkové krehnutie, ktoré je znepokojujúce pre vysokopevnostné ocele (AHSS). Preto je dôležité pochopiť, koľko vodíka môže do AHSS vstúpiť. Množstvo vodíka a skutočnosť či sa vodík dostane do materiálu, závisí na parametroch ako napríklad vlastnosti elektrolytu (jeho pH) alebo stav povrchu materiálu. Katodickou reakciou počas korózie ocele v neutrálnych a alkalických roztokoch je väčšinou redukcia kyslíka. Napriek tomu sa počas korózie môže uvoľňovať určitý vodík pomocou nasledujúcich katodických čiastočných reakcií:



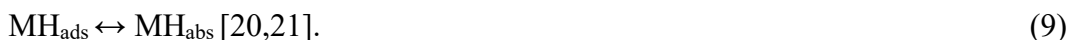
kde M predstavuje kovový povrch a MH_{ads} predstavuje adsorbovaný vodík na kovovom povrchu. Dva adsorbované atómy vodíka sa môžu spojiť a vytvoriť molekulu vodíka, ktorý opúšťa kovový povrch, nasledujúcou reakciou:



Okrem toho môže byť vodík počas katodického vodíkovania pri značnom nadbytku desorbovaný nasledujúcimi elektrochemickými reakciami:



Adsorbovaný vodík je v rovnováhe s vodíkom absorbovaným do kovu MH_{abs} podľa rovnovážnej reakcie:



Difúzna koncentrácia vodíka produkovaná koróziou v automobilovej prevádzke alebo katodickým vodíkováním sa dá charakterizovať pomocou extrakcie za horúca pomocou prístroja, ako je analyzátor horúcej extrakcie nosného plynu BRUKER G4 PHOENIX DH. Oceľ sa dá charakterizovať ako homogénny jednofázový materiál. Celková koncentrácia vodíka je súčtom vodíka rozpusteného v oceľovej mriežke plus koncentrácie vodíka spojené s pascami vodíka. Vyššia koncentrácia vodíka by mohla potenciálne vstúpiť do ocele, ak je poškriabaná galvanizovaná vrstva, pretože oceľ je katodicky polarizovaná a chránená protikoróznou vrstvou zinku. Maximálne množstvo vodíka, ktoré môže vstúpiť do ocele, je množstvo odpovedajúce vzorke ocele polarizovanej na potenciál voľnej korózie zinku [22].

Pri rôznych meraniach dochádzalo k tomu, že množstvo rozptýleného vodíka vo vzorke bolo vždy menšie než celkové množstvo vodíka, ktoré bolo vložené. To sa pripisuje strate medzi koncom katodického nabíjania a meraním vodíka vo vzorke. Strata rozptýleného vodíka súvisí s veľkosťou difúzie a teda pri vyšších koncentráciách vodíka je táto strata vyššia. Okrem toho má difúzny koeficient tendenciu byť vyšší pri vyšších koncentráciách z dôvodu menšieho zachytávania vodíka. V 0,1 M roztoku HCl, kde je pH nízke, sa vodík vyvíja redukciou hydrónových iónov, ako v rovnici (4). Ak je pH neutrálne a zásadité, ako napríklad v roztoku 3 hm.% NaCl a 0,1 M NaOH, prenos H_3O^+ na oceľový povrch je obmedzený rýchlosťou, takže namiesto redukcie hydrónových iónov sa vodík rozkladá vodou. Mechanizmus vývoja vodíka sa rovnako ako v rovnici (4) líši od mechanizmu vývoja vodíka v kyslých roztokoch. Vo všetkých roztokoch, buď pri katodickej polarizácii alebo pri voľnom koróznom potenciáli, reakcia na vývoj vodíka pôsobí ako súčasť katodickej čiastočnej reakcie, ktorá vyvažuje anodickú reakciu. Katodická čiastočná reakcia ako v rovnici (4) a reakcia s čiastočnou redukciou kyslíka vyrovnávajú anodickú čiastočnú reakciu ako v rovnici (9) v roztoku 3 hm. % roztoku NaCl [22].



Katodická polarizácia spôsobuje zvýšený vývoj vodíka pomocou rovnice (4) a zníženú rýchlosť korózie pomocou rovnice (9). To vysvetľuje, prečo je množstvo korózie pre ocele katodicky polarizované zinkom podstatne menšia. Počas katodickej polarizácie v 0,1 M roztoku NaOH sa produkuje vodík vďaka neustále dodávaným elektrónom. Negatívnejší nadmerný potenciál podporuje reakcie v prospech vodíka. Rýchlosť rovnice (4) sa teda zrýchľuje a vyrobí sa viac vodíka. Po dlhom predbežnom vodíkovani sa očakáva, že povrchové oxidy sa znížia do stabilného stavu, a teda by sa dalo očakávať, že medzi adsorbovaným vodíkom na povrchu ocele a vodíkom rozpusteným v oceli je rovnováha [22].

V alkalickom roztoku sa vytvára tenká ochranná vrstva oxidu alebo hydroxidu, ktorá má tendenciu k pasivácii ocele. Naopak v roztokoch 3 hm. % NaCl a 0,1 M HCl adsorpcia agresívnych iónov, ako je Cl^- , na povrchu kovu zvyšuje hustotu korózneho prúdu, tj. zvyšuje rýchlosť korózie. Uvádza sa, že štrbinová korózia sa začína v dôsledku vyčerpania kyslíka vo vnútri štrbiny, čo má za následok rýchle rozpustenie kovu a zníženie pH v štrbine. Štúdiou bolo naznačené, že štrbinová korózia by do ocele zaviedla trikrát viac vodíka a prenikla cez ňu ako pri otvorenom koróznom potenciáli. Navyše, aby sa zabránilo korózií ocele, môže byť oceľ galvanizovaná nanesením zinkového povlaku na oceľový povrch. Povlak zinku by mohol významne znížiť koróziu ocele, ale do ocele by sa okrem zinku mohlo privádzať viac vodíka pri korózií na otvorenom povrchu ocele. Takto by sa do galvanizovanej ocele privádzalo viac vodíka a prenikalo cez galvanizovanú vrstvu, ak by bol prístup povrchu ocele ku korodujúcemu roztoku [22].

Existujú dva problémy týkajúce sa vodíkoveho krehnutia oceľových karosérií počas prevádzky automobilu pre ocele, ktoré sú náchylné k vodíkovej krehkosti, ako sú ocele DP, Q&P a TRIP.

Ide o tieto dva problémy:

- A. Veľkosť vodíkovej krehkosti, ktorá sa dá očakávať počas normálnej automobilovej prevádzky;
- B. Výkon oceľovej karosérie pri náraze, ak oceľ obsahuje vodík [18].

V rôznych prácach sa uvádzajú podiely vodíka, ktorý pôsobí na vlastnosti materiálu. V práci Venezuela a kol. [19] bol podiel zvyškového vodíka v martenzite 75 % po 3 minútach a 30 % po 4 hodinách. Toto množstvo je vyššie ako v prípade ocelí DP v rovnakom množstve a čase. Podľa toho sa predpokladá, že martenzit má viac vodíkových pascí, čo vedie k nižšiemu koeficientu difúzie vodíka. Okrem toho, hrúbka vzorky tiež zohráva úlohu pri ovplyvňovaní rýchlosti vodíkovanania. V skutočnosti sú situácie, keď sú automobilové komponenty vystavené

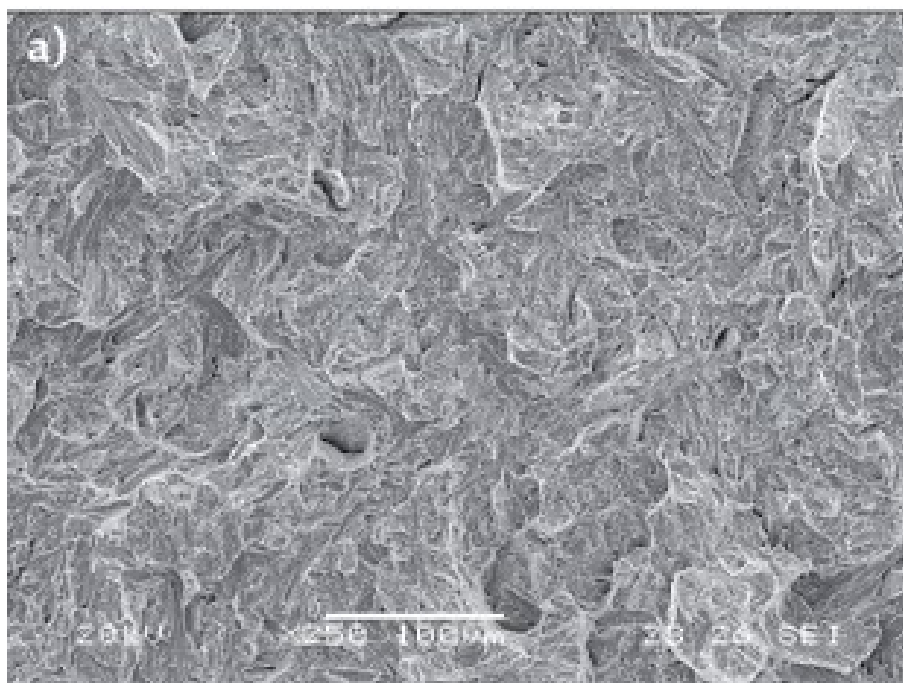
prostrediu s vysokým obsahom solí, ako sú napríklad odmrázovacie soli a morská atmosféra. Ootsuka a kol. študovali adsorpciu vodíka in situ na oceľ valcovanú za studena a zistili, že vodík vstúpil do ocele iba počas korózie a že tento proces sa zvýšil nastriekaním 0,5 % NaCl na povrch ocele. Avšak pri zvýšení soľného postreku bolo množstvo absorbovaného vodíka rádovo nižšie ako množstvo namerané predtým v oceliach ponorených do roztoku s 3 hm.% NaCl. Nižší obsah vodíka znižuje pravdepodobnosť výskytu vodíkovej krehkosti. Galvanizácia môže chrániť podkladovú oceľ pred koróziou, avšak akonáhle bola galvanizovaná oceľ vystavená koróznemu prostrediu, do vzorky sa mohlo absorbovať viac vodíka, čo viedlo k väčšej pravdepodobnosti výskytu vodíkovej krehkosti [19].

Výsledky, podľa ktorých boli ocele po krátkodobom vystavení na vzduchu po určitom čase úplne alebo čiastočne regenerované, naznačujú dôležitosť súčasného zdroja vodíka na vodíkovú krehkosť. Preto by sa dalo očakávať, že v prípade skutočnej prevádzky, ak by bol výrobok zbavený zdroja vodíka (napr. ak by bola korózia zastavená) a oceľ by bola vystavená nevodíkovému prostrediu (napr. okolitý vzduch), vodíkom ovplyvnená oceľ by sa zotavovala z vodíkovej krehkosti v závislosti od typu ocele a doby expozície. Vplyv vodíka sa prejavil ako určité zníženie medzného napätia (zmäkčením tuhého roztoku vodíkom a znížená ťažnosť spôsobená zmenou mikromechaniky trhlín vodíkom). Zlé chovanie ocele 980QP sa pripisuje zvyškovému austenitu v mikroštruktúre. Zvyškový austenit je vodíkovou pascou počas predbežného vodíkovania. Počas zaťažovania sa austenit s vysokým obsahom vodíka premení na martenzit, ktorý ľahko krehne [19].

2.9 Vplyv vodíkovej krehkosti na mechanické vlastnosti

Zvýšenie obsahu vodíka má za následok zníženie celkového predĺženia, ale zaujímavé je, že nedochádza k žiadnej významnej zmene pevnosti a tvrdosti. Ťažnosť ocele, ktorá bola vodíkovaná sa úplne zotavila po zotrvaní pri izbovej teplote počas dvoch mesiacov, čo naznačuje, že vodík unikol a vodíkovanie nespôsobilo povrchové poškodenie ocele [16].

Hlavným účinkom vodíka je skrátenie kriviek napätie-deformácia, zníženie ťažnosti ocele a zníženie predĺženia pri lome pri zvyšovaní množstva vodíka. Oceľ Q&P vykazuje prudký pokles ťažnosti pri hodnotách koncentrácie vodíka menej ako 0,5 ppm. Pre vyššie koncentrácie (viac ako 2 ppm) je pevnosť v ťahu asi o 30 % nižšia ako pri iných oceliach. Naproti tomu kalená a popúšťaná oceľ vykazuje hladšiu krivku napätie-deformácia bez výrazného poklesu medze pevnosti, a to aj pri vysokých koncentráciách vodíka. Maximálne zaznamenané zníženie pevnosti v ťahu je asi 10 %. Fraktografické analýzy ukazujú niektoré typické charakteristiky trhlín podporovaných vodíkom, ako je transkryštalický kvazištepný krehký lom a prítomnosť sekundárnych trhlín (obrázok 9). Účinok akumulácie vodíka v oblastiach rozhrania inklúzia / matrica spolu s ich ostrými čelami (zvlášť nevhodnými z hľadiska faktora intenzity napätia), umožňujú veľké inklúzie výrazne zvýšiť citlivosť ocelí na krehkosť vodíka, najmä v prípade veľmi vysokopevných ocelí [15].



Obrázok 9 - Transkryštalický kvazištepný lom spôsobený vodíkom a prítomnosť sekundárnych trhlín [15]

V skutočnosti je pokles ťažných vlastností v závislosti od koncentrácie vodíka evidentný už pri veľmi nízkych hodnotách koncentrácie, tj. pri vzorkách, ktoré sa vyznačujú neprítomnosťou nečistôt na povrchu lomu. Prítomnosť hrubých inklúzií samozrejme prispieva k ďalšiemu zníženiu ťažnosti vzorky a v skutočnosti pri rovnakej koncentrácii vodíka vykazujú vzorky s inklúziami menšiu kontrakciu. Austenitickú fázu je možné vďaka vysokej rozpustnosti vodíka charakterizovať koncentráciami vodíka, ktoré sú podstatne vyššie ako v okolitej martenzitickej matici. Tieto koncentrácie sa v martenzite udržiavajú nezmenené v dôsledku austenitickej transformácie vyvolanej deformáciou, čo vedie k vysokej pravdepodobnosti tvorby mikrotrhlín, ktoré môžu veľmi urýchliť proces konečného lomu [15].

Difuzivita vodíka je so zníženým množstvom zvyškového austenitu relatívne znížená, je však potrebné si uvedomiť, že počas permeácie nedochádza k žiadnej fázovej transformácii. Ako náhle dôjde k fázovej transformácii v prevádzke, dôjde k nepriaznivému účinku, ktorý okamžite zvýši náchylnosť k praskaniu. Je nepraktické zlepšovať odolnosť voči vodíkovej krehkosti Q&P ocelí elimináciou TRIP efektu počas deformácie, pretože vynikajúce mechanické vlastnosti sú odvodené od TRIP efektu metastabilného zvyškového austenitu. Aby sa získala optimálna kombinácia mechanických vlastností a odolnosti k vodíkovej krehkosti, je kompromisnou stratégiou skôr zavedenie vysokopevných ocelí ošetrených technológiou Q&P ako zavedenie blokového austenitu. Účinok TRIP má nepriaznivý vplyv na odolnosť voči vodíkovej krehkosti [17].

2.10 Mechanizmy vodíkovej krehkosti

Vodík prítomný v oceliach, dokonca aj v malom množstve, môže spôsobiť, že v oceliach dôjde k degradácii mechanických vlastností alebo k náhlým katastrofickým poruchám pri pôsobení napätia, pričom ocele bez vodíka by toto napätie vydržali. Tento jav sa nazýva vodikové krehnutie. Tri najpravdepodobnejšie mechanizmy vodíkovej krehkosti v oceli, ktorá netvorí hydridy, sú nasledujúce:

- 1) Vodíkom zvýšená dekohézia (HEDE – Hydrogen-Enhanced Decohesion) predpokladá, že vodík nahromadený v mriežke znižuje interatomárne kohézne sily a trhliny sa šíria, keď miestne napätie prekročí kritickú hodnotu;
- 2) Vodíkom zvýšená lokalizovaná plasticita (HELP – Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) uvažuje, že vodík uľahčuje mobilitu dislokácie, čo vytvára lokalizované oblasti s vysokou deformáciou, v ktorých je sústredené aplikované napätie. K poruchám

dochádza, keď je napätie vyššie ako medza pevnosti v ťahu danej ocele (tak ako je popísané nižšie);

- 3) Adsorpciou indukovaná emisia dislokácií (AIDE – Adsorption-Induced Dislocation Emission) je mechanizmus podobný, ale zložitejší ako mechanizmus HELP. Emisie dislokácie zahŕňajú nukleáciu dislokácie ako aj následný pohyb smerom od čela trhlín. Vodík sa adsorbuje na a v niekoľkých atómových vzdialenostiach od oceľových povrchov, kde sa koncentruje napätie, napríklad na čelách trhlín. Tento adsorbovaný vodík uľahčuje nukleáciu dislokácie. Po nukleácii sa môžu dislokácie ľahko pohybovať od čiel trhlín pod pôsobením napätia, čo prispieva k rastu trhlín [20].

Atómy vodíka sa zachytávajú hlavne v oblastiach s vyšším obsahom uhlíka. Špecifické tepelné spracovanie Q&P ocelí vytvára medzikritický ferit s extrémne nízkym obsahom uhlíka a zvyškový austenit s extra vysokým obsahom uhlíka, v dôsledku prerozdelenia uhlíka z martenzitu. Preto tieto oblasti obohatené uhlíkom a uhlíkom ochudobnené oblasti môžu byť identifikované ako zvyškový austenit a martenzit. Vodík v austenite je trikrát rozpustnejší ako vodík v martenzite. Oceľ vyrobená procesom Q&P trpí vodíkovou krehkosťou, čo sa prejaví degradáciou ťahových vlastností. Tento jav možno vysvetliť mechanizmom lokalizovanej plasticity zvýšenej vodíkom (HELP) založeným na fraktografii. Trhlina, ktorá vznikne v prítomnosti vodíka je skôr ťažná trhlina ako trhlina štiepna [16,23,24].

Je potrebné zdôrazniť, že súčasné literárne zdroje popisujúce mechanizmy vodíkoveho krehnutia sa týkajú subkritického rastu trhlín. Týmito mechanizmami sú lokalizovaná plasticita zvýšená vodíkom (HELP), vodíkom zvýšená dekohézia (HEDE) a adsorpciou vyvolaná emisia dislokácií (AIDE). Tento mechanizmus vysvetľuje, ako vodík spôsobuje rozšírenie podkritickej veľkosti trhliny v oceli. Makroskopická plasticita zvýšená vodíkom (HEMP – Hydrogen-Enhanced Macroscopic Plasticity) je nový názov pre makroskopické experimentálne pozorovanie, že vodík v mnohých prípadoch spôsobil významné zníženie napätia. HEMP súvisí s mechanizmom lokalizovanej plasticity zvýšenej vodíkom (HELP). Avšak, je potrebný nový názov HEMP, pretože pri znižovaní medze klzu, sa nenáchdza žiadny podkritický rast trhlín a plasticita nie je lokalizovaná, ale rozložená na celý objem. Okrem toho nevznikajú trhliny. HEMP je úplne iný ako HELP. Nový názov teda umožňuje jasnú diferenciáciu dvoch samostatných javov HEMP a HELP. Okrem toho HEMP nie je vodíkové krehnutie, hoci vodík má významný vplyv na makroskopické zvýšenie ťažnosti. V zásade je možné si predstaviť použitie HEMP pri zvyšovaní tvárniteľnosti oceľových dielcov počas ich výroby. Podobne je potrebné nové označenie mechanizmu pro vodíkom asistovane mikrolomy (HAM – Hydrogen

Assisted Microfracture), aby sa poskytlo rozlíšenie rôznych možností rastu vodíkovej trhliny, ktoré je podporované subkritickým rastom pomocou mechanizmom HELP, HEDE, AIDE a ich kombináciou, ako napríklad HELP a HEDE. Vzťahujú sa na subkritický rast trhlín, ktorý sa zvyčajne vyskytuje pomaly a pri napätiach typicky pod medzou klzu. Naproti tomu HAM sa vyskytuje rýchlo na konci ťahového namáhania. V prípade HAM, sa pri konečnom dolomení vyskytuje trhlina, ktorá je podporovaná vodíkom, keď je vzorka mechanicky nestabilná a dochádza k dolomeniu pri rýchlosti blížiacej sa rýchlosti zvuku v oceli, ktorá je $> 3000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [19].

2.11 Austenit ako vodíková pasca

Súčasný chápanie náchylnosti mikroštruktúry k vodíkovej krehkosti sa zvyšuje v tomto poradí: ferit, dolný bainit, popustený martenzit, perlit, sferoidizovaná mikroštruktúra a martenzit. Vzhľadom na to, že difúzny vodík spôsobuje degradáciu vlastností, očakáva sa, že zvyškový austenit zmierni náchylnosť na vodíkovú krehkosť pôsobením ako prospešná vodíková pasca, ktorá imobilizuje difúzny vodík kvôli jeho vysokej rozpustnosti a nízkej difúzii vodíka. Korelácie medzi zvyškovým austenitom a zlepšenou odolnosťou voči vodíkovej krehkosti boli pozorované pri mnohých oceliach s vysokou pevnosťou. Uvádzajú sa však aj priechodné výsledky, keď sa vezme do úvahy skutočnosť, že transformovaný martenzit spojený so zvyškovým austenitom je na vodíkovú krehkosť najcitlivejší. Kombinované účinky lokálne vysokého vnútorného napätia, nejednotnej distribúcie vodíka, vysokého počtu nezachytených dislokácií v dôsledku transformácie, spôsobujú iniciáciu mnohých transkrystalických HIC trhlín na rozhraní martenzit/austenit. Vzhľadom na tieto dva protichodné argumenty sa predpokladá, že zvyškový austenit môže pôsobiť ako užitočná vodíková pasca za predpokladu, že počas deformácie nedôjde k žiadnej transformácii. Z mnohých faktorov ovplyvňujúcich stabilitu zvyškového austenitu v oceli Q&P dominuje morfológia. V oceli Q&P obsahujúcej zvyškový austenit s dvomi morfológiami (vo forme blokov a filmov) sa uvádza, že účinok TRIP sa najskôr prejaví v blokovom zvyškovom austenite, zatiaľ čo zvyškový austenit vo forme filmu je príliš stabilný na to, aby sa transformoval pri napätiach až do 12 obj. % [17].

Faktor intenzity napätia, obsah rozpusteného vodíku a mikroštruktúra sú kľúčové faktory ovplyvňujúce vodíkovú krehkosť viacfázových ocelí s vysokou pevnosťou. Difúzny vodík spôsobuje degradáciu a zachytený vodík je neškodný. Izolované dutiny môžu pôsobiť ako prospešná vodíková pasca, ktorá znižuje obsah difúzneho vodíka. Ako náhle sa vytvorí hlavná trhlina, napätie sa koncentruje pred čelom trhliny, čo podporuje lokalizovanú transformáciu

blokového zvyškového austenitu na martenzit, a tým spôsobuje iniciáciu viacerých mikrotrhlín. Pri ďalšom namáhaní by sa mikrotrhlina mohla ľahko zachytiť hlavnou trhlinou za predpokladu, že je tesne pred hlavnou trhlinou. Ak je hlavná trhlina zastavená tým, že narazí na feritické zrná, potom napätie, ktoré je sústredené na čele trhliny uľahčí transformáciu zvyškového austenitu vo forme filmu a tvorbu dutín v týchto transformovaných oblastiach, čo vedie k tomu, že hlavná trhlina sa môže šíriť pozdĺž blokov martenzitu. Pri opakovanej iniciácii a nepretržitom spájaní trhlín sa HIC trhlina šíri až do vzniku plastickej nestability, a potom dôjde k porušeniu vzorky. Stabilný zvyškový austenit je skutočne účinnou pascou pre vodík [17]. Zhu a kol. študoval vplyv morfológie zvyškového austenitu na rezistenciu k vodíkovej krehkosti a navrhli, aby sa pri zavedení zvyškového austenitu (nie austenitu vo forme blokov) mohla zvýšiť odolnosť voči vodíkovej krehkosti, avšak bez toho, aby sa znížili mechanické vlastnosti odvodené od účinku TRIP. Takáto metóda by mohla byť užitočná na zlepšenie odolnosti ocelí Q&P proti vodíkovej krehkosti. Okrem toho potvrdili, že ireverzibilné pasce sú neškodnými pascami vodíka a sú prospešné pre odolnosť voči vodíkovej krehkosti. Zavedenie nevratných pascí pre vodík môže byť preto ďalším spôsobom, ako zlepšiť odolnosť voči vodíkovej krehkosti. Napríklad nízkoteplotné popúšťanie by mohlo umožniť precipitáciu ϵ -karbidu, ktorý pôsobí ako ireverzibilná vodíková pasca v martenzite, a tak znižovať množstvo difúzneho vodíka v blízkosti miest, ako sú rozhrania zvyškového austenitu a martenzitu, ktoré sú považované za počiatočné miesta vzniku trhlín [14].

2.12 Lomové povrchy vodíkovej krehkosti

Nekovové inklúzie sú spojené s krehkými vlastnosťami vodíkováných ocelí, najmä preto, že pôsobia ako jadrá krehkých rybích ôk, ktoré prispievajú k lomu ocelí vodíkovým krehnutím. Inklúzie pôsobiace ako jadrá pre rybíe oká sú napríklad Al_2O_3 a TiN . Vodík sa môže najskôr hromadiť okolo okrajov inklúzie. Trhlina by mohla nukleovať, keď deformácia spojená s vonkajším zaťažením dosiahne kritickú úroveň. Tento proces by sa mohol vysvetliť v rámci mechanizmu typu HEDE. Krehké rysy rybíeho oka sa potom vyskytujú do určitej vzdialenosti, a potom sú obklopené tvárnym lomom s jamkovou morfológiou, ktoré sa pripisujú skutočnosti, že krehká trhlina rybíeho oka súťaží s tvárnou trhlinou počas procesu konečného lomu. Zdá sa teda, že vodík sa dá reverzibilne zachytávať na viacerých rôznych miestach a prispieva k iniciácii trhliny a následnému šíreniu trhlín. Uvádza sa, že schopnosť feritu zastaviť trhliny je znížená prítomnosťou vodíka. A kremík ako legujúca prísada môže tiež zvýšiť krehkosť feritovej matrice [14].

Negatívnejší potenciál sýtenia vodíkom poskytuje vyšší difúzny koeficient a následne väčší rozsah oblasti nasýtenia vodíkom. V oceliach DP, Q&P a TWIP môžu mikroštruktúrne prvky, ako sú hranice zŕn, dislokácie, nečistoty, dvojčatá, pôsobiť ako vodíkové pasce. Vodíkové pasce môžu znižovať priepustnosť vodíka znížením účinného difúzneho koeficientu. Teda vplyv vodíka môže súvisieť so zachytávaním vodíka. Pasce možno charakterizovať ako reverzibilné a nevratné. Prijímajúc koncepciu, že na iniciovanie trhlín musí byť dosiahnutá kritická koncentrácia vodíka, môžu mať tieto pasce pri vodíkovom krehnutí dva vplyvy:

- 1) Niektoré z pascí sú potenciálne defekty, čo znamená, že vedú k nukleácii trhliny. Očakáva sa, že trhlina sa nukleuje, ak sa dosiahne kritické množstvo vodíka v pasci počas skúšky ťahom.
- 2) Mnoho pascí nevyvoláva vznik trhlín. Tieto pasce sú schopné zadržiavať veľké množstvo vodíka bez toho, aby došlo k prekročeniu jeho kritickej koncentrácie [20].

Nevratné pasce majú vysokú aktivačnú energiu zachytávania vodíka a vždy fungujú ako vodíkové pasce, čo bráni tomu, aby sa vodík presunul na nepriaznivé defekty. Pri skúške ťahom, pri ktorej dochádza k plastickej deformácii, rozhranie defekt/matrica rastie a zvyšuje sa schopnosť zachytávania vodíka, takže sa ireverzibilné pasce nenasýtia a nezachovávajú si svoj charakter ako vodíkové pasce po celú dobu skúšky pri izbovej teplote, a preto sú prospešné pre odolnosť voči vodíkovej krehkosti. Zatiaľ čo reverzibilné pasce môžu v závislosti od skúšobných podmienok fungovať v úplne opačných úlohách, či už ide o neškodné pasce alebo škodlivý zdroj vodíka z hľadiska krehnutia [20].

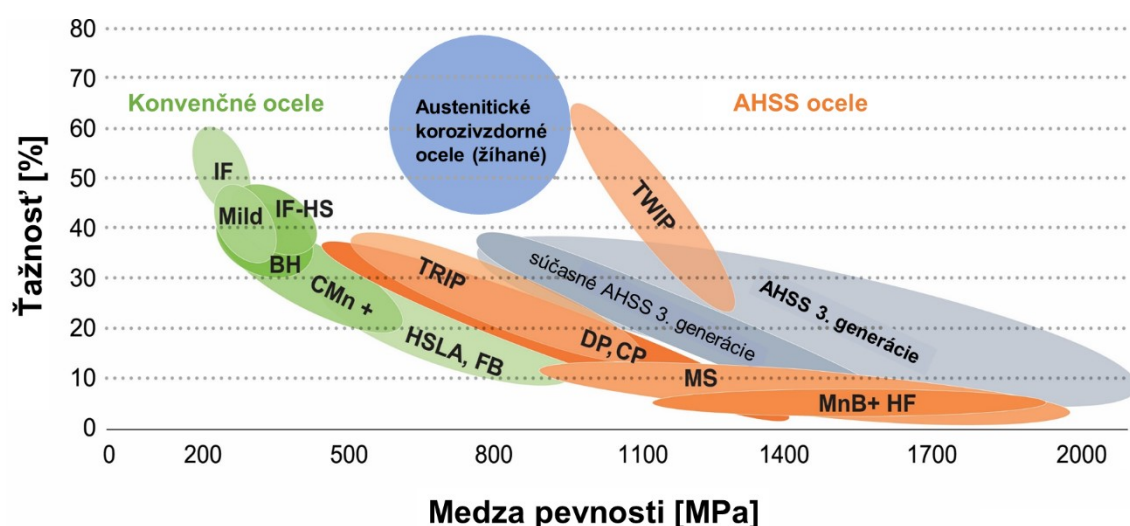
Pressouyre a kol. komplexne diskutovali o úlohe reverzibilných pascí pri vodíkovej krehkosti počas skúšky ťahom a dospeli k záveru, že hlavná úloha týchto pascí bude závisieť od dvoch hlavných faktorov: výskyt vodíka v materiáli pred testovaním (interný alebo externý) a akým spôsobom sa vodík dostal do vzorky (napr. intersticiálna difúzia alebo dislokačná atmosféra). Pri predpoklade, že sa vodík pohyboval dislokačnou atmosférou, reverzibilné pasce a pohyblivé dislokácie sa zlúčia dvoma spôsobmi. V prípade vonkajšej vodíkovej krehkosti, dislokácie nukleované na povrchu vzorky počas plastickej deformácie prenesú vonkajší vodík z povrchu do vzorky, ktorý sa zachytí do prázdnych nereverzibilných a reverzibilných pascí na ceste k potenciálnym defektom, kde by sa mohli nukleovať trhliny. Preto, keď sa stretnú dislokácie s defektmi, majú menej vodíka než je kritická koncentrácia vodíka, a teda sa znižuje možnosť nukleácie trhliny na defektoch. Na druhej strane v prípade vnútornej vodíkovej krehkosti, vnútorné ireverzibilné a reverzibilné pasce obsahujú vodík [20]. Transport vodíka a interakcia s pascami sú však zložité procesy. Uvedená teória predpokladá, že vodík sa pohybuje

dislokačnou atmosférou. V iných prípadoch, ako je intersticiálna difúzia a difúzia na krátku vzdialenosť (napr. hranice zŕn rovnobežné s povrchom, ktorým vniká vodík), môže nastať pohyb vodíka a interakcia s pascami v rovnakom čase. Okrem toho môže počas ťahových skúšok sprevádzaných plastickou deformáciou dôjsť k fázovej transformácii, ktorá vytvorí novú fázu s rôznou odolnosťou na vodíkovú krehkosť. Zvyškový austenit, ktorý transformuje na martenzit, pôsobí počas ťahových skúšok ako škodlivý zdroj vodíka podobne ako pri vyššie uvedených reverzibilných pascách. Ak počas ťahových skúšok zostane zvyškový austenit stabilný a potlačí sa martenzitická transformácia, bude pôsobiť ako výborná pasca vodíka, a to vďaka vysokej rozpustnosti vodíka, podobne ako pri ireverzibilných pascách [22].

3 Experimentálna časť

3.1 Skúšobný materiál

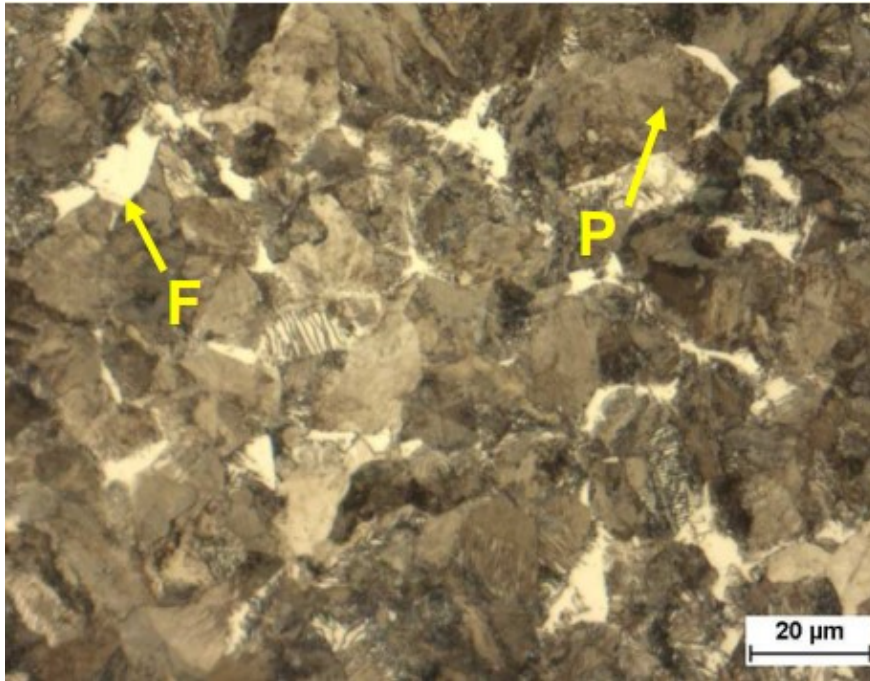
Pre túto diplomovú prácu bola použitá oceľ 42SiCr spracovaná procesom Q&P. Ako už bolo spomenuté, táto oceľ sa radí do vysokopevných AHSS ocelí tretej generácie. Tieto ocele sa vyznačujú vysokou pevnosťou pri zachovaní dobrej ťažnosti, ako ukazuje obrázok 10. Oceľ 42SiCr bola dodaná ako valcovaný plech za tepla o hrúbke 2 mm, ktorý bol ochladzovaný voľne na vzduchu. Pôvodná štruktúra tohto materiálu bola feriticko – perlitická. Podiel feritu v štruktúre bol okolo 14 %. Chemické zloženie tohto materiálu je uvedené v tabuľke 5. Mechanické vlastnosti ocele 42SiCr v pôvodnom stave boli: medza pevnosti $R_m = 981$ MPa a ťažnosť $A_5 = 32$ %. Pôvodná mikroštruktúra materiálu 42SiCr, ktorý bol takisto použitý v práci [11], je zobrazená na obrázku 11.



Obrázok 10 - Rozdelenie ocelí pre automobilový priemysel [25]

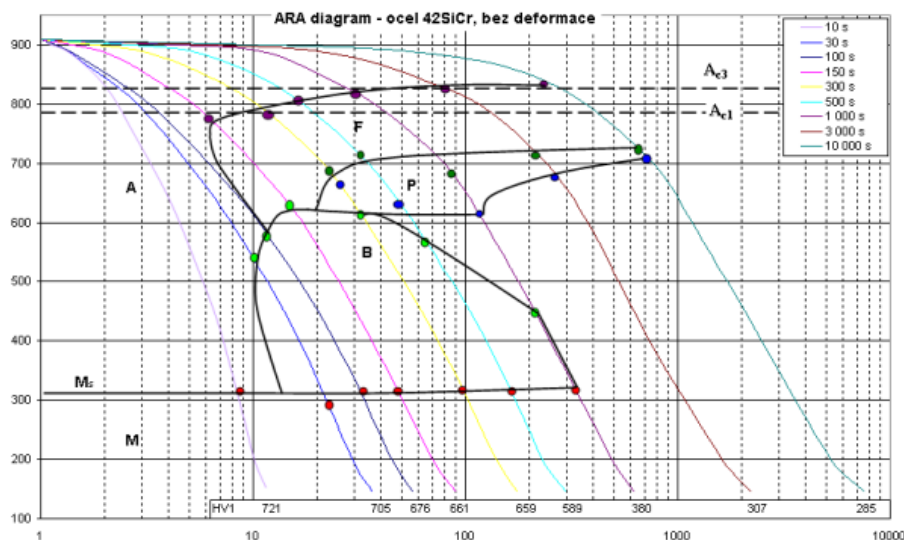
Tabuľka 5 - Chemické zloženie materiálu 42SiCr v [hm. %] [11]

Oceľ	C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	Nb	B	Cu
42SiCr	0,42	2,04	0,58	1,34	0,02	0,005	0,04	0,0025	0,13



Obrázok 11 - Pôvodná mikroštruktúra materiálu 42SiCr po valcovaní za tepla, feriticko-perlitická mikroštruktúra so 14% podielom feritu [11].

Pre správny návrh tepelného spracovania je nutné poznať teploty fázových premien, ktoré je možné vyčítať z transformačných diagramov IRA (izotermický rozpad austenitu) a ARA (anizotermický rozpad austenitu). Pre túto prácu a tepelné spracovanie ocele 42SiCr bol použitý transformačný diagram ARA, uvedený na obrázku 12. Dilatometrickou analýzou bola nameraná teplota $A_{r3} = 844\text{ °C}$ (teplota začiatku premeny austenitu na ferit), teplota $A_{r1} = 706\text{ °C}$ (teplota začiatku premeny austenitu na perlit). Teplota začiatku martenzitickej premeny $M_s = 305\text{ °C}$ bola nameraná pri rýchlosti ochladzovania 89 °C/s [11].



Obrázok 12 - Diagram anizotermického rozpadu austenitu pre oceľ 42SiCr [11]

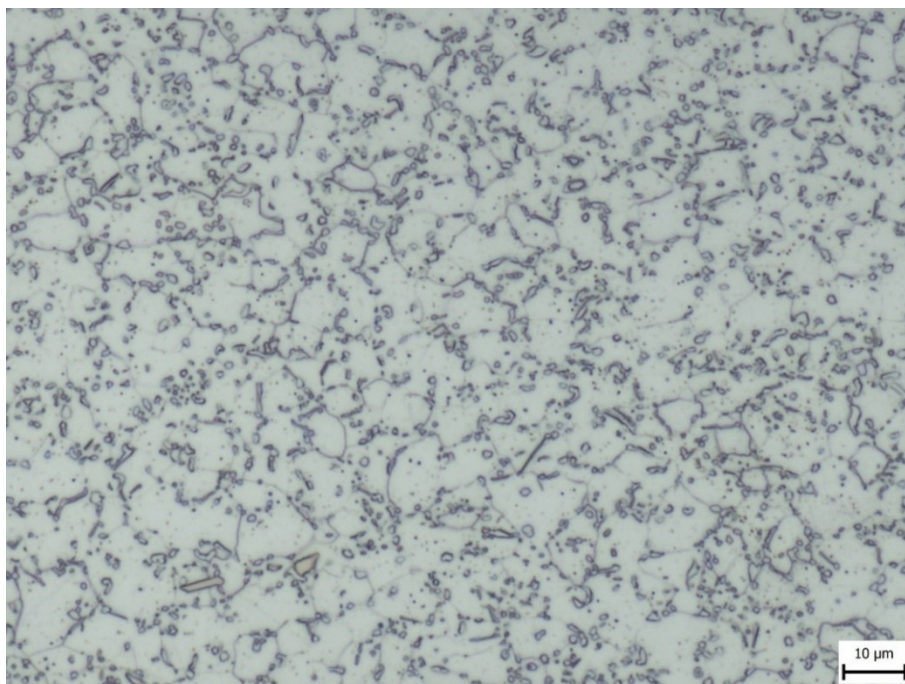
Podľa práce [11] bola pre oceľ 42SiCr stanovená teplota austenitizácie 900 °C. Tepelné spracovanie bolo nasledovné: ohrev rýchlosťou 28 °C/s na teplotu 900 °C, kde prebiehala výdrž na teplotu po dobu 100 s. Potom bol materiál rýchlo ochladený rýchlosťou 29 °C/s na teplotu 200 °C, kde bola výdrž na teplote 10 s, pričom táto teplota sa nachádza pod teplotou začiatku martenzitickej premeny $M_s = 289$ °C podľa diagramu ARA. Ďalej bol materiál ohriaty tesne pod teplotou M_s , tzn. na teplotu 250 °C, kde bola urobená izotermická výdrž po dobu 600 s. Na tejto teplote dochádza k redistribúcií uhlíku z presýteného martenzitu do netransformovaného austenitu a nazýva sa teplota prerozdelenia (partitioning). Týmto krokom sa dosahuje stabilizácie zvyškového austenitu. Posledným krokom tepelného spracovania je pomalé ochladzovanie na izbovú teplotu. Pri takto urobenom tepelnom spracovaní oceľ 42SiCr obsahovala podľa práce [11] podiel zvyškového austenitu okolo 13 obj. %. Po Q&P spracovaní vznikla jemná martenzitická štruktúra. Mechanické vlastnosti takto spracovanej ocele boli: $R_{p0,2} = 1047$ MPa, $R_m = 1958$ MPa, $A_5 = 13$ % [11].

Materiál určený pre vodíkovanie bol dodaný a tepelne spracovaný za spolupráce s Katedrou materiálov a strojírenské metalurgie Západočeské univerzity v Plzni. Jednalo sa o diely za tepla valcovaného plechu s rozmermi 170 x 130 x 2 mm. Materiál bol valcovaný za tepla do hr. 10 mm. Potom bolo vykonané valcovanie za studena až na hrúbku 2 mm. Plechy boli pred procesom Q&P žiňané pri teplote 700 °C po dobu 2 hodín. Mikroštruktúra vyžíňanej ocele zdokumentovaná pomocou svetelného mikroskopu Olympus IX70 (skr. LM) je tvorená feritom a sferoidizovaným perlitom (obrázok 13).

Chemické zloženie dodaných vzoriek bolo overené metódou optickej emisnej spektrometrie s tlejivým výbojom (GDOES) na zariadení GDA 750 firmy Spectrumba (tabuľka 6). Obsah uhlíka bol opakovane nameraný 0,35 hm. % aj po vylúčení vplyvu dekarbonizácie povrchu, čo mohlo mať vplyv na teplotu A_{c3} aj M_s a podmienky procesu Q&P.

Tabuľka 6 - Chemické zloženie dodaného materiálu 42SiCr v [hm. %]

C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Cu [%]
0,35	0,68	2,09	0,004	0,007	1,37	0,06	0,03	0,05
Ti [%]	Co [%]	B [%]	Pb [%]	V [%]	W [%]	Zr [%]	Al [%]	Nb [%]
<0,001	0,012	0,0005	<0,001	0,006	0,018	<0,001	0,006	0,056



Obrázok 13 - Mikroštruktúra oceli 42SiCr pred procesom Q&P, ferit a sferoidizovaný perlit, žihavý stav, leptané Nital (LM)

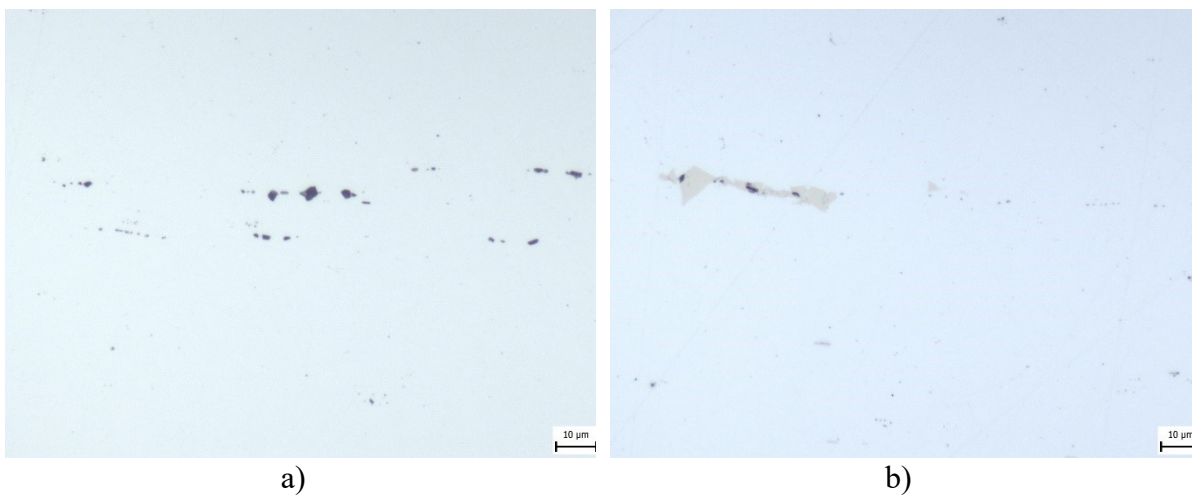
Proces Q&P bol urobený nasledovne: austenitizácia bola urobená na teplote 950 °C pri výdrži v peci po dobu 20 minút, potom nasledovalo kalenie do soli o teplote 200 °C po dobu 30 s a ďalšie ochladzovanie prebiehalo v peci o teplote 250 °C po dobu 0,5 hodiny. Finálne ochladenie bolo do vody.

Mikroštruktúra vzoriek po procese Q&P bola zdokumentovaná pomocou svetelného mikroskopu Olympus IX70 (skr. LM) a riadkovacieho elektrónového mikroskopu QUANTA 450 FEG (skr. SEM) v móde sekundárnych elektrónov (skr. SE) za použitia EDX analyzátora.

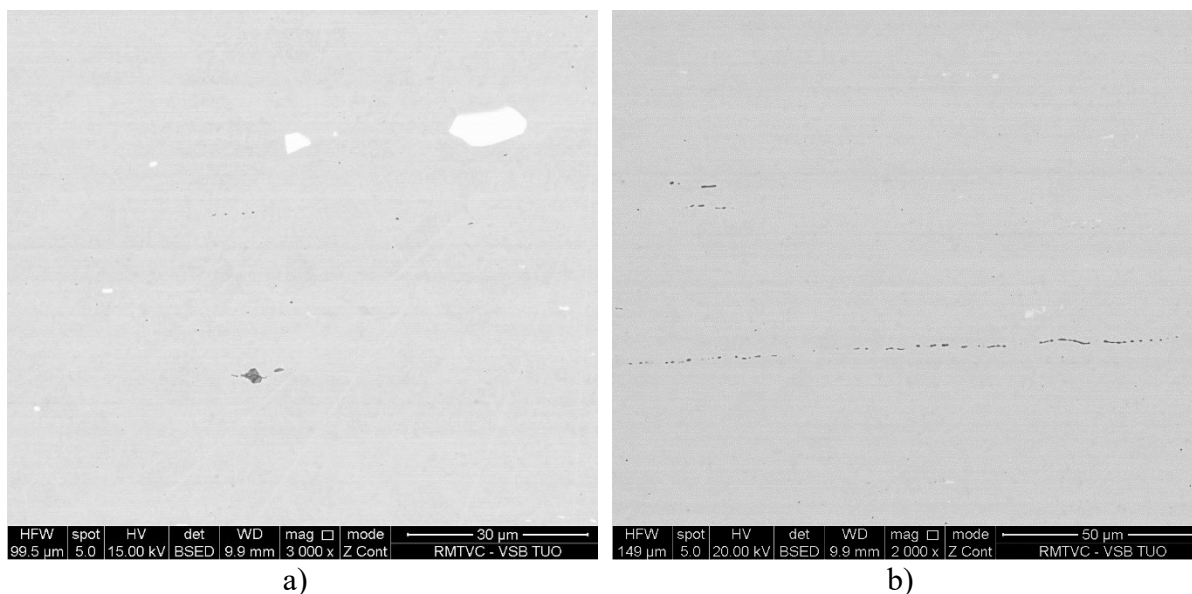
Mikroštruktúry boli pripravené brúsením a leštením za mokra na MD diskoch štyroch rôznych akostí, pričom na každom disku prebiehalo brúsenie približne 5 minút. Finálne leštenie prebiehalo na diamantovej suspenzii s veľkosťou častíc 1 μm. Mikroštruktúra hodnotenej ocele v leštenom stave obsahovala nekovové inklúzie ako pretvárené sulfidy (A), hlinitaný (B), väčšie jednotlivé guľaté častice (DS) a riadkovito usporiadané karbonitridy nióbu Nb(CN) (obrázok 14 a 15). Na obrázku 16 sú tieto inklúzie zobrazené pri väčšom zväčšení pomocou SEM v móde spätne odrazených elektrónov (skr. BSE). Na obrázku 16a je vidieť karbonitrid nióbu (biela oblasť) a komplex oxidu hliníku a sulfidu mangánu (tmavá častica). Na obrázku 16b sú vidieť riadky sulfidických inklúzií MnS. Podrobná analýza čistoty ocele je nutná z dôvodu, že nekovové inklúzie sú často iniciačných miestami vzniku kvazištepného lomu pri vodíkovom skrehnutí ocelí.



Obrázok 14 – Nekovové inklúzie v oceli 42SiCr (LM)



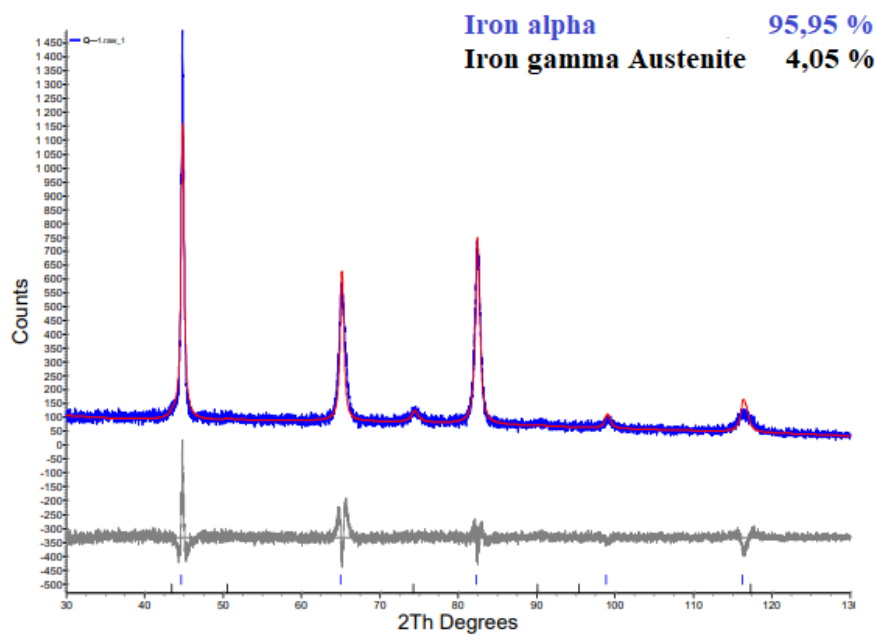
Obrázok 15 - Nekovové inklúzie v oceli 42SiCr, a) komplexy sulfidov a oxidov,
b) karbonitridy nióbu (LM)



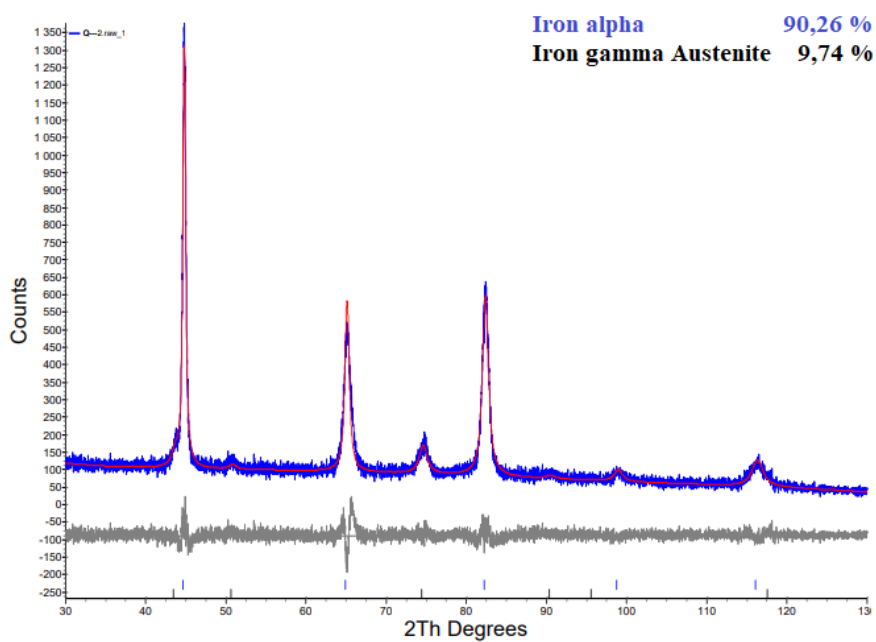
Obrázok 16 - Nekovové inklúzie: a) karbonitrid nióbu (biela oblasť) a komplex oxidu hliníka a sulfidu mangánu (tmavá oblasť); b) riadky sulfidických inklúzií (SEM)

Chemickým leptaním v 4 % roztoku HNO_3 v alkohole bola zviditeľnená mikroštruktúra. Ako bolo spomenuté vyššie, transformovaný martenzit spojený s premenou zvyškového austenitu pri deformácii je veľmi citlivý na vodíkovú krehkosť. V prípade, že je zvyškový austenit stabilný, chová sa ako účinná vodíková pasca. A práve z tohto dôvodu bolo dôležité urobiť analýzu množstva zvyškového austenitu v štruktúre. Množstvo zvyškového austenitu bolo stanovené pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy, ktorá bola vykonaná na prístroji Bruker-AXS D8 Advance s $2\theta/\theta$ geometriou merania a detektorom LynxEye s použitím zdroja $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 0,17902 \text{ nm}$), z plošných výbrusov.

Pomocou tejto analýzy bol v mikroštruktúre nameraný zvyškový austenit o množstve 4,05 % na povrchu vzorky, čo vyplýva z obrázku 17. Metalografickou analýzou bola zistená rozdielna mikroštruktúra na povrchu vzorky (obrázok 19) a v jej strede (obrázok 23), preto bola urobená analýza tiež v strede prierezu vzorky, kde bol detekovaný zvyškový austenit v množstve 9,74 % (obrázok 18).

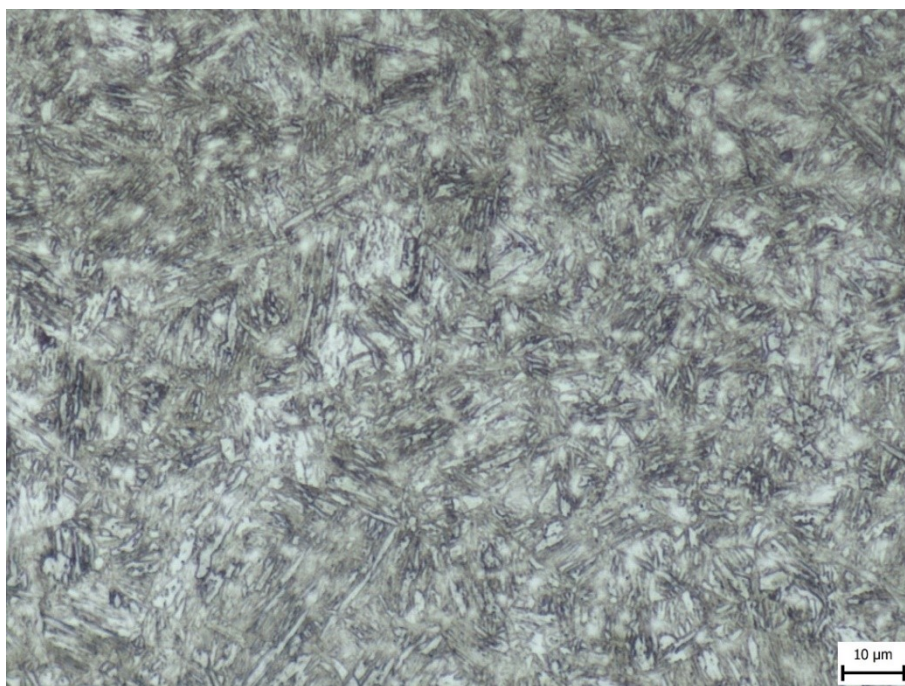


Obrázok 17 - Stanovenie zvyškového austenitu pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy na povrchu vzorky, množstvo ZA 4,05 obj. %



Obrázok 18 - Stanovenie zvyškového austenitu pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy v strede prierezu vzorky, množstvo ZA 9,74 obj. %

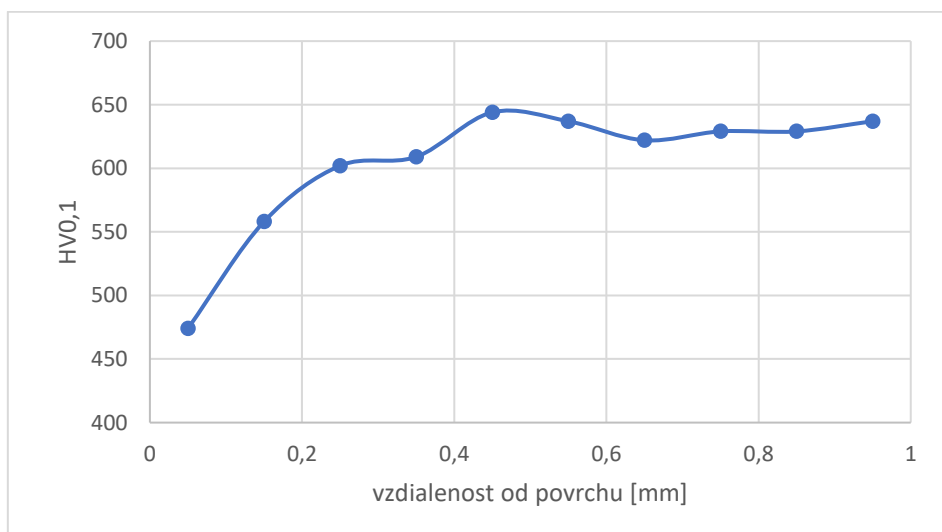
Po Q&P spracovaní bola vykonaná mikroštruktúrna analýza. Na povrchu vzorky plechu bola mikroštruktúra martenziticko-bainitická s podielom zvyškového austenitu 4,05 % tvorená hrubšími ihlicami (obrázok 19), pričom pri tepelnom spracovaní došlo k dekarbonizácii do hĺbky 20 μm (obrázok 20). Tesne pod povrchom bola nameraná mikrotvrdosť 474 HV_{0,1} a v strede vzorky 637 HV_{0,1} (obrázok 21). Uprostred vzorky plechu bola mikroštruktúra tvorená jemným martenzitom a bainitom s podielom zvyškového austenitu 9,74 % (obrázok 22 a 23). Na obrázku 24 a 25 je zobrazená mikroštruktúra po tepelnom spracovaní, zdokumentovaná pomocou SEM v móde SE, pričom v jednom prípade sa jedná o povrch vzorky (obrázok 24) a v druhom prípade ide o stred vzorky (obrázok 25). Fotodokumentácia urobená pomocou SEM umožňuje pozorovať mikroštruktúru pri väčšom zväčšení a vyššom rozlíšení v porovnaní s LM, avšak ani SEM neumožňuje získať úplne relevantné informácie o výskyte zvyškového austenitu vo forme M/A zložky v mikroštruktúre.



Obrázok 19 – Martenziticko-bainitická mikroštruktúra s hrubšími ihlicami a podielom zvyškového austenitu 4,05 % na povrchu vzorky plechu, detail, leptanie Nital (LM)



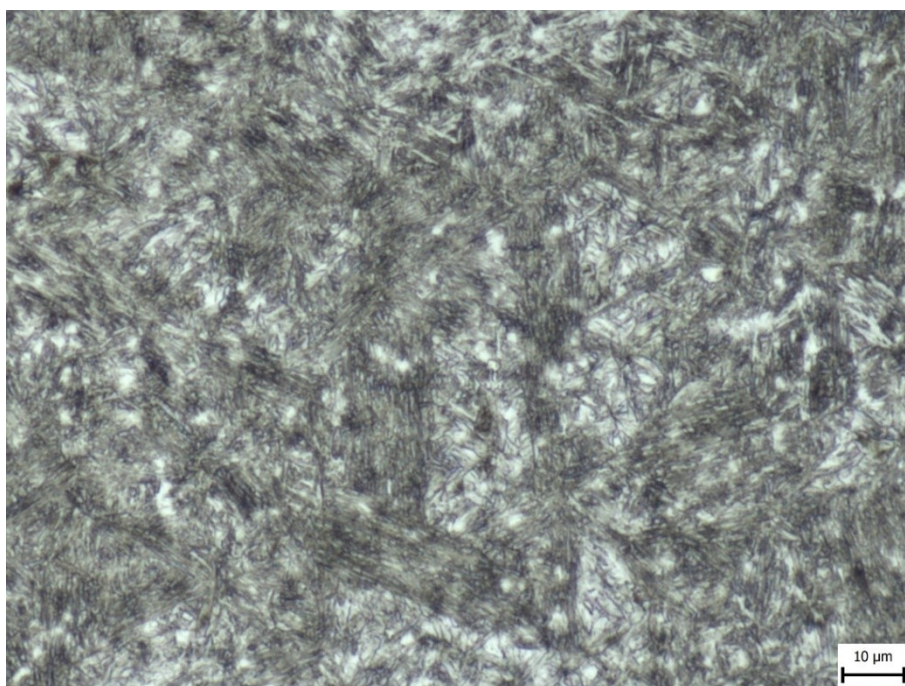
Obrázok 20 - Dekarbonizácia povrchu vzorky do hĺbky približne o 20 μm



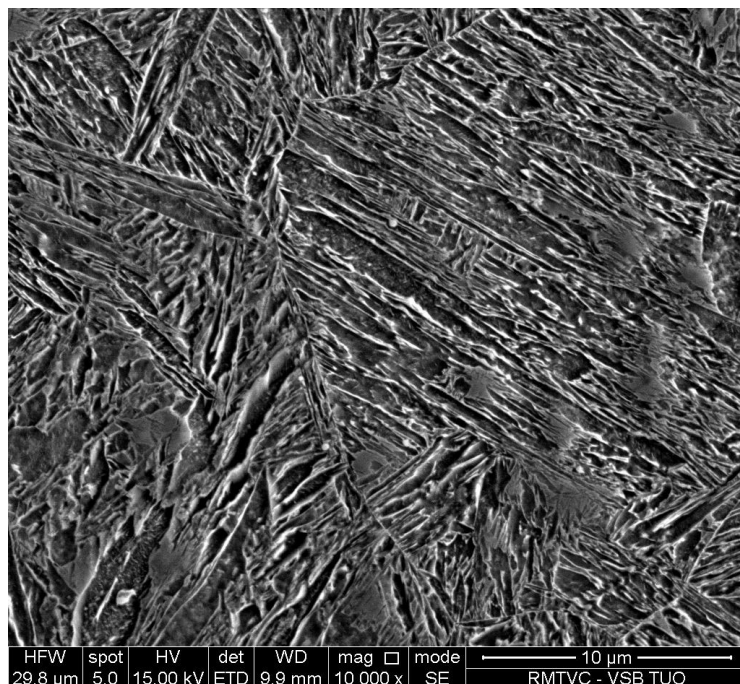
Obrázok 21 - Nameraná mikrotvrdosť od povrchu do stredu vzorky



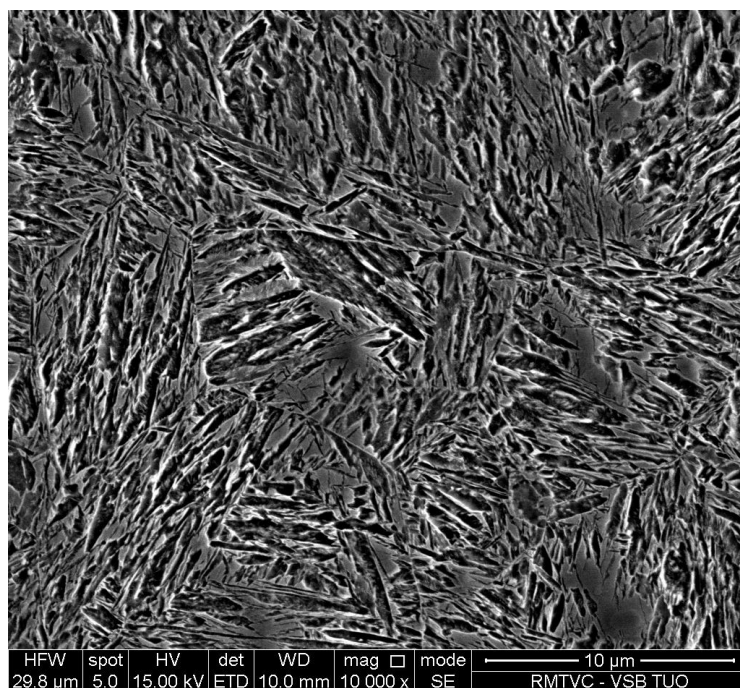
Obrázok 22 - Jemná martenziticko-bainitická mikroštruktúra s podielom zvyškového austenitu 9,74 % uprostred vzorky plechu, leptanie Nital (LM)



Obrázok 23 - Jemná martenziticko-bainitická mikroštruktúra s podielom zvyškového austenitu 9,74 % uprostred vzorky plechu, detail, leptanie Nital (LM)



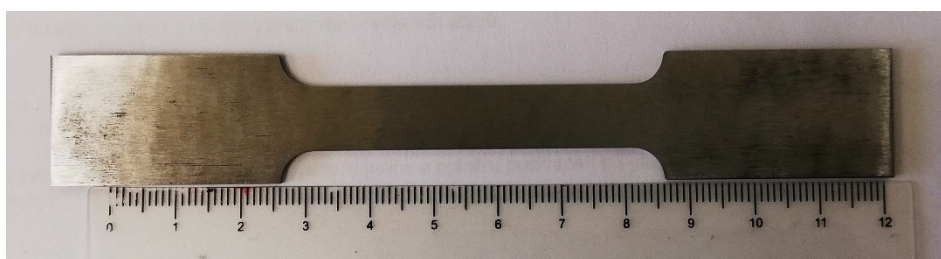
Obrázok 24 – Martenziticko-bainitická mikroštruktúra s hrubšími ihlicami a podielom zvyškového austenitu 4,05 % na povrchu vzorky (SEM-SE)



Obrázok 25 – Jemná martenziticko-bainitická mikroštruktúra s podielom zvyškového austenitu 9,74 % v strede vzorky (SEM-SE)

3.2 Mechanické vlastnosti materiálu pred vodíkováním

Pre ťahovú skúšku boli použité štandardné ploché vzorky (obrázok 26). Vzorky boli narezané do požadovaného tvaru a veľkosti z plechu o hrúbke 2 mm. Rezanie bolo robené v pozdĺžnom smere metódou elektroiskrového rezania a následne boli vzorky plošne obrúsené na magnetickej brúske. Hrany vzoriek boli pred ťahovou skúškou brúsené SiC papierom o zrnitosti 800 a pred samotným vodíkováním boli vzorky opláchnuté liehom. Na počiatočné meranie bola použitá vzorka po tepelnom spracovaní Q&P v pôvodnom stave, to znamená bez pôsobenia vodíku. Vstupné parametre vzoriek boli: šírka $b = 9,98$ mm, hrúbka $a = 1,96$ mm, $S_0 = 19,56$ mm².



Obrázok 26 - Skúšobná tyč

Pôvodné mechanické vlastnosti tejto ocele bez pôsobenia vodíku boli vysoké, to znamená medza pevnosti v ťahu R_m dosahovala až 1 857 MPa a medza klzu $R_{p0,2} = 837$ MPa pri ťažnosti $A_{50} = 9$ %. Ťahový diagram pôvodného stavu bez vodíkovaní je uvedený v nasledujúcej kapitole (obrázok 29) v porovnaní so vzorkami po vodíkovaní.

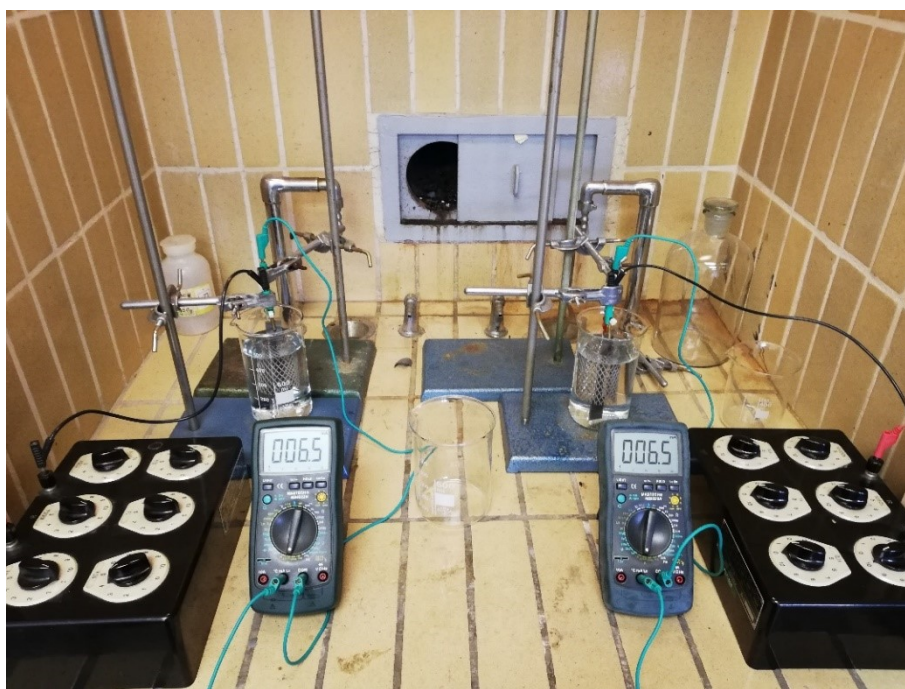
3.3 Elektrolytické vodíkovanie

Odolnosť ocelí voči vodíkovej krehkosti bola vyhodnotená pomocou ťahových skúšok pri pomalejšej rýchlosti deformácie, tzv. Slow Strain Rate Test (skr. SSRT), na vopred vodíkovovaných vzorkách. Elektrolytické vodíkovanie spočívalo v sýtení skúšobných vzoriek vodíkom, pričom skúšobné tyče z oceli Q&P boli ponorené do elektrolytu a boli zapojené ako katóda. Skúšobné tyče mali počiatočnú meranú dĺžku $L_0 = 50$ mm, hrúbku $a = 1,94 \div 1,96$ mm a šírku $b = 9,98$ mm. Vodíkováná plocha bola približne 32 cm². Okolo vodíkovanej vzorky bola umiestnená poplatinovaná wolfrámová sieťka, ktorá bola zapojená ako anóda. Ako elektrolyt bol použitý 0,05 M roztok kyseliny sírovej (H₂SO₄) s prídavkom 1 g thiokyanatanu draselného (KSCN) na 1 liter roztoku. Vodíkovanie prebiehalo po dobu 4 hodín pri prúdovej hustote $i = 1$ mA·cm⁻². Prídavok thiokyanatanu draselného do roztoku má funkciu vodíkového jedu a teda spomaľuje rekombináciu vodíka na molekulárnu, a teda prispieva k zvýšeniu miery prenikania vodíku do oceli. Uvedenou prúdovou hustotou, prípadne jej zmenou je možné dosiahnuť rôzne množstvo

vodíka v oceli. Počas procesu vodíkovania bolo možné na vzorkách pozorovať malé bubliny vodíku, ktoré unikali z roztoku. Tento vodík sa sýtenia mikroštruktúry vodíkom nezúčastňuje. Na obrázku 27 je fotografia zapojenia aparatury pre elektrolytické vodíkovanie. Hneď po dokončení sýtenia vodíkom boli vzorky presunuté do ťhacieho stroja k urobeniu ťahovej skúšky, ktorá prebieha pri rýchlosti deformácie $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, čo zodpovedá rýchlosti deformácie približne 10^{-4} s^{-1} . Na určenie miery vodíkového skrehnutia sa používa index vodíkovej krehkosti I_{emb} [%]:

$$I_{emb} = \frac{A_0 - A_H}{A_0} \cdot 100 \quad (11)$$

kde A_0 je ťažnosť pôvodného stavu materiálu [%] a A_H je ťažnosť materiálu po navodíkovaní [%]. Táto rovnica vyjadruje podiel rozdielu ťažnosti pôvodného stavu a stavu po navodíkovaní k pôvodnému nenavodíkovanejmu stavu. Miera skrehnutia testovaného materiálu bude tým vyššia, čím vyššia bude hodnota indexu vodíkového skrehnutia I_{emb} .



Obrázok 27 - Zapojenie obvodu elektrolytického vodíkovania

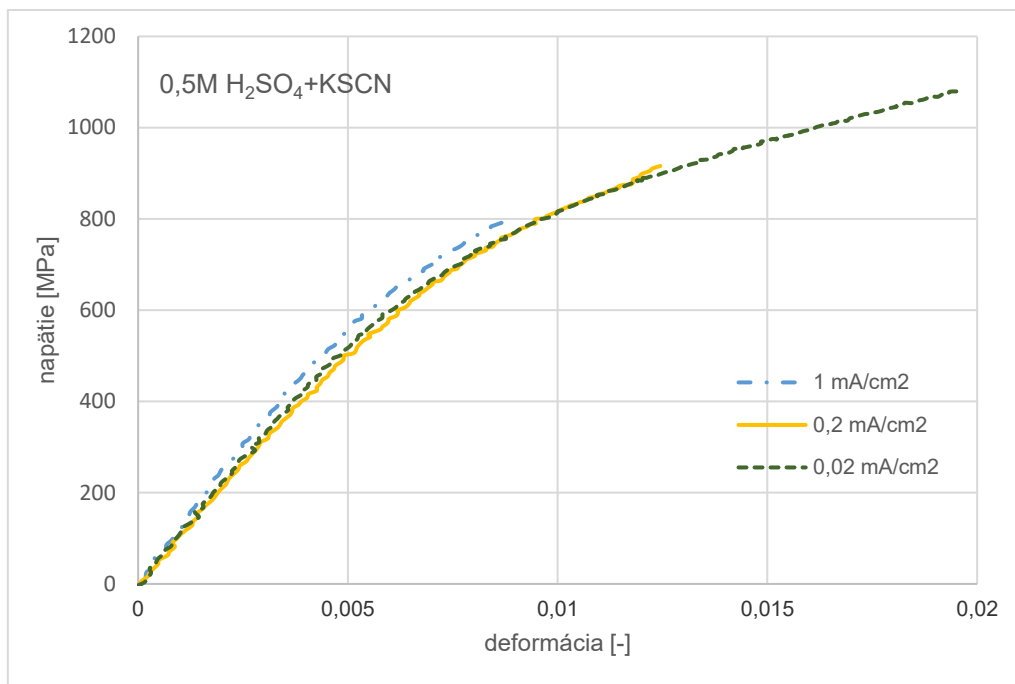
Po prvom navodíkovaní materiálu a následnom pretrhnutí boli zistené vysoké hodnoty vodíkového skrenutia I_{emb} , ktoré sa približovali hodnote 100 %. Pre lepšie pochopenie problematiky vodíkového skrenutia bola následne znížená prúdová hustota na $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pri nižšej prúdovej hustote je tiež nižšie sýtenie vodíkom, čo sa prejavilo na znížení I_{emb} .

Pretože hodnoty indexu vodíkového skrehnutia boli stále vysoké, bol následne pripravený roztok bez KSCN, to znamená 0,05 M roztok H_2SO_4 . Skúšky prebiehali pri prúdovej hustote i 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0,2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. V tabuľke 7 sú uvedené priemerné hodnoty všetkých ťahových skúšok uvedených vyššie.

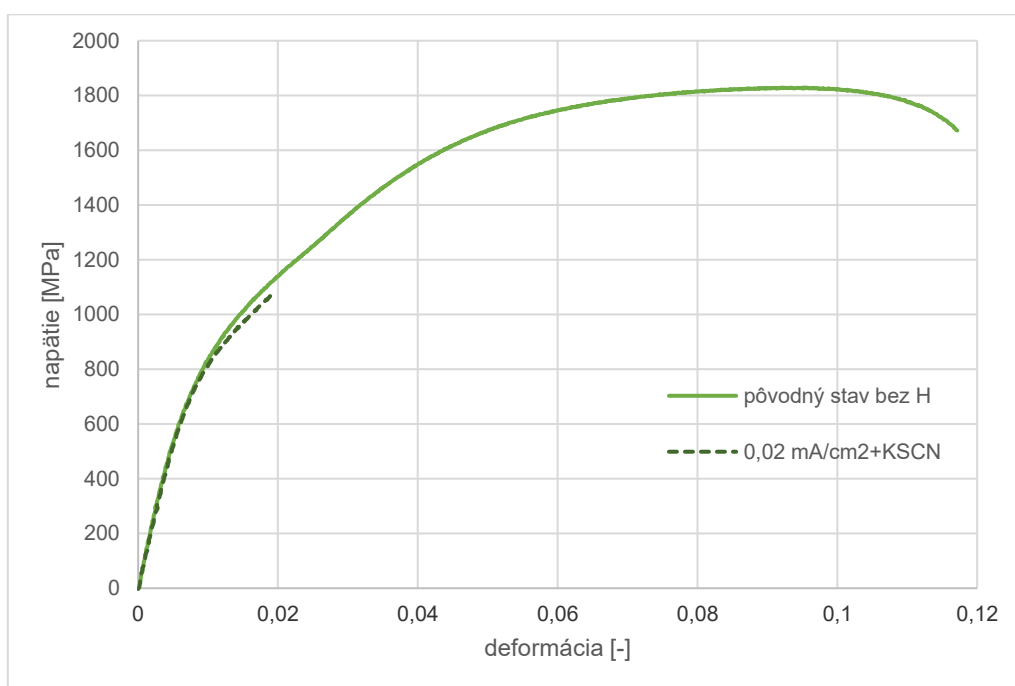
Tabuľka 7 - Výsledky ťahových skúšok všetkých variant skúšania

Podmienky vodíkovania			Mechanické vlastnosti			
i [mA·cm ⁻²]	t [hod]	Roztok	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_{50} [%]	F [%]
-	-		837 ± 54	1857 ± 28	8,9 ± 0,4	-
1	4	0,5M H_2SO_4 +KSCN	782 ± 0	782 ± 16	0,2 ± 0,1	98,3 ± 0,6
1	4	0,5M H_2SO_4	615 ± 31	1870 ± 31	10,8 ± 0,7	-20,5 ± 7,8
0,2	4	0,5M H_2SO_4 +KSCN	794 ± 19	894 ± 22	0,3 ± 0,0	96,2 ± 0,1
0,2	4	0,5M H_2SO_4	798 ± 8	1889 ± 11	10,8 ± 0,0	-21,0 ± 0,1
0,02	4	0,5M H_2SO_4 +KSCN	754 ± 33	1061 ± 21	0,9 ± 0,0	89,6 ± 0,3

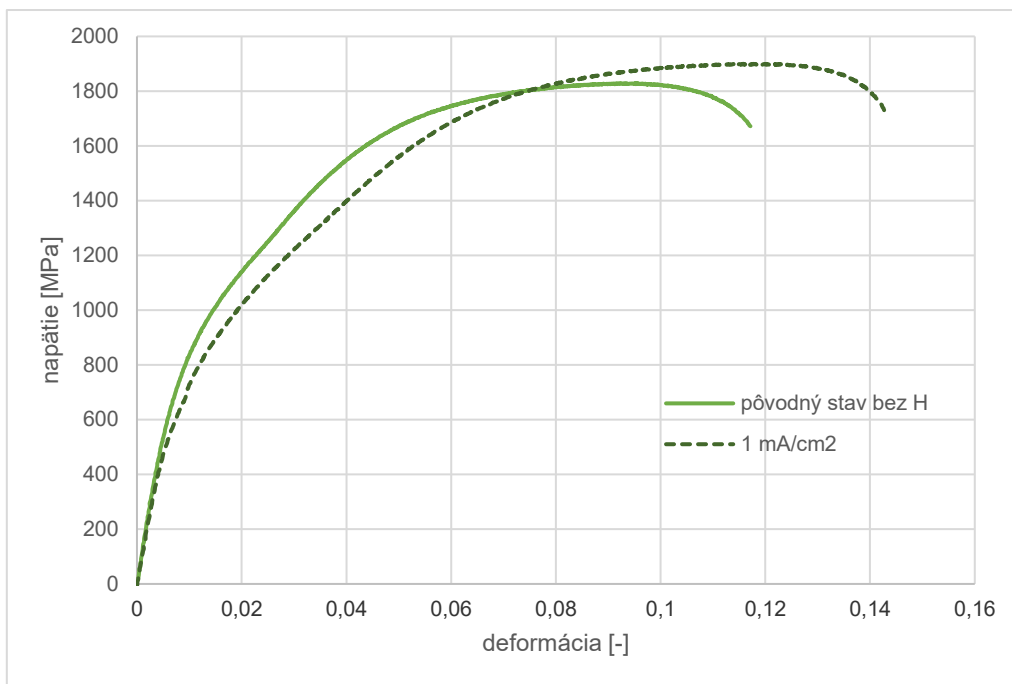
Na obrázku 28 je zobrazený ťahový diagram skúšok vodíkovaného stavu vo variante s prídavkom KSCN pri rôznych prúdových hustotách. Z toho diagramu a z tabuľky 7 vyplýva, že pri najväčšej použitej prúdovej hustote 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ najviac klesla medza pevnosti o viac než 1 000 MPa a ťažnosť klesla o viac ako 8 % oproti pôvodnému stavu. Pri prúdovej hustote 0,2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sa taktiež medza pevnosti znížila o viac ako 900 MPa, ale ťažnosť sa nezvýšila v porovnaní s vyššou prúdovou hustotou. A pri najmenej použitej hustote 0,02 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ medza pevnosti klesla o 800 MPa, ale naopak ťažnosť sa mierne zvýšila na 0,9 %. Medza klzu $R_{p0,2}$ sa však výrazne nelíšila vo všetkých vodíkovanych prípadoch v porovnaní s pôvodným stavom. Na obrázku 29 je vidieť ťahový diagram ako pôvodného stavu tak aj vodíkovaného stavu vo variante s prídavkom KSCN a pri prúdovej hustote 0,02 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pri ktorej bolo namerané najnižšie vodíkové skrehnutie $I_{emb} = 89,6$ %. Na obrázku 30 je zobrazený ťahový diagram opäť pôvodného stavu v porovnaní s variantou bez KSCN pri prúdovej hustote 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. V prípade použitia vodíku v tejto vzorke stúpila medza pevnosti oproti pôvodnému stavu a taktiež stúpila aj ťažnosť. Toto mohlo byť spôsobené zvýšenou plasticitou vyvolanou vodíkom, kedy v takomto prípade pôsobí vodík priaznivo na mechanické vlastnosti.



Obrázok 28 - Ťahový diagram vzoriek po vodíkovani v roztoku 0,5M H₂SO₄ + KSCN pri rôznych prúdových hustotách

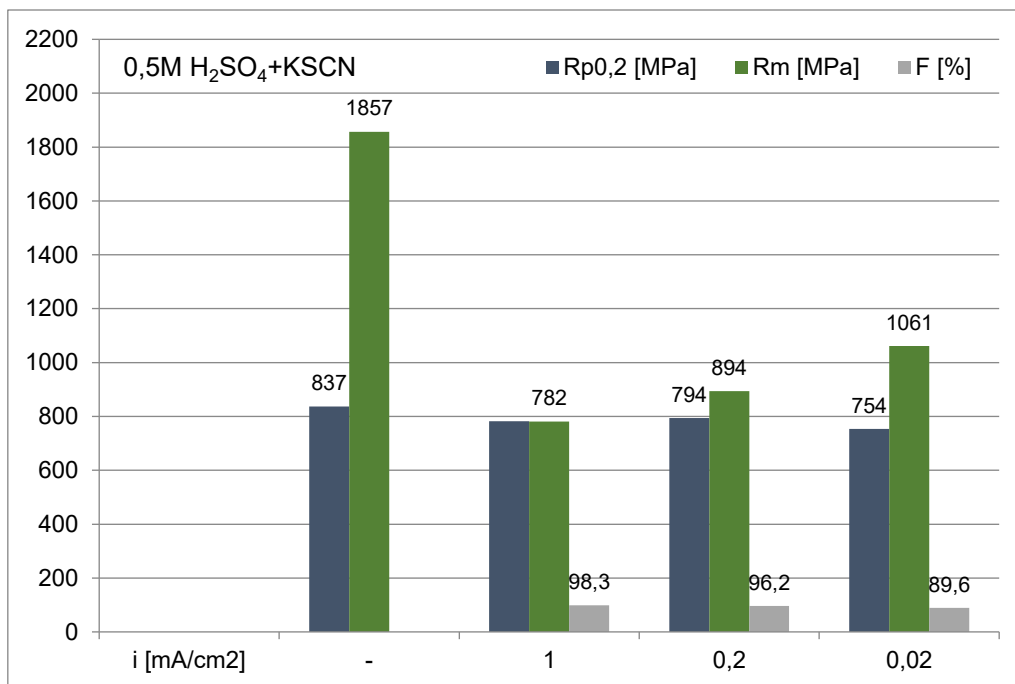


Obrázok 29 - Ťahový diagram vzorky pôvodného stavu v porovnaní so vzorkou vodíkovanou v roztoku 0,5M H₂SO₄ + KSCN pri prúdovej hustote 0,02 mA·cm⁻²

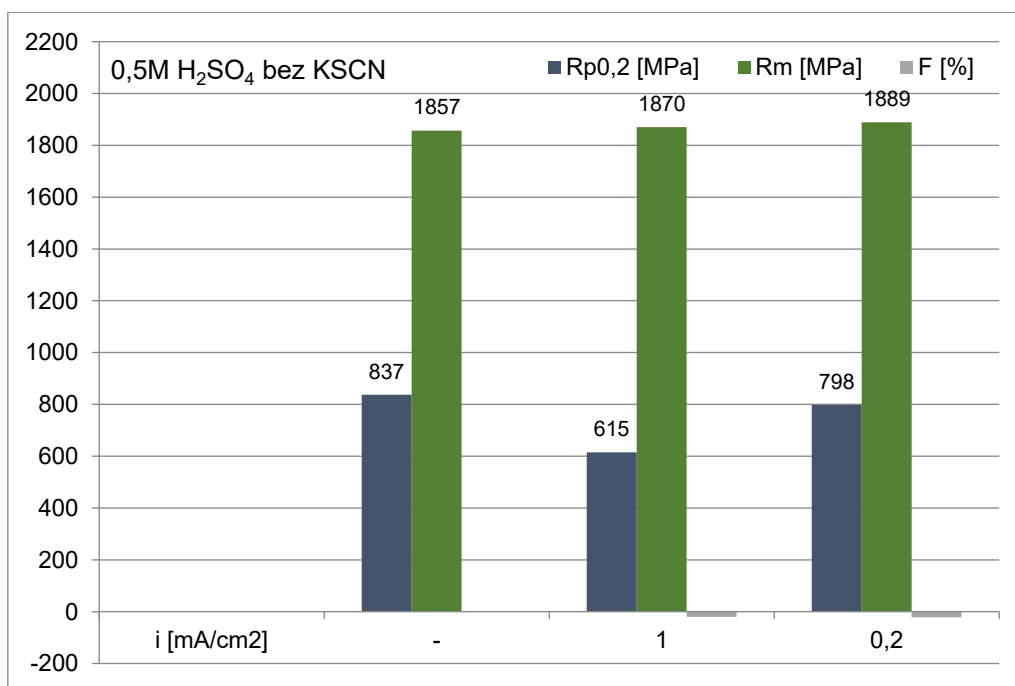


Obrázok 30 - Ťahový diagram vzorky pôvodného stavu v porovnaní so vzorkou vodíkovanou v roztoku 0,5M H₂SO₄ bez prídavku KSCN pri prúdovej hustote 1 mA·cm⁻²

Na ďalších dvoch obrázkoch 31 a 32 je uvedený stĺpcový diagram pre lepšie porovnanie vplyvu vodíku. Je možné z tohto diagramu pozorovať vplyv vodíka pri oboch variantách použitého roztoku. V prípade použitia roztoku s KSCN je vidieť, že medza pevnosti R_m výrazne klesla naopak medza klzu $R_{p0,2}$ zostala takmer nezmená, prípadne klesla iba o malú hodnotu. Index vodíkového skrehnutia I_{emb} v tomto prípade dosahuje až 98,3 %, z čoho vyplýva, že tento materiál je výrazne citlivý na vodíkové skrehnutie. V druhom prípade bez použitia KSCN je vidieť, že medza pevnosti R_m naopak narástla, tento nárast je v rámci štandardnej odchýlky. Medza klzu $R_{p0,2}$ v prípade prúdovej hustoty 1 mA·cm⁻² klesla o 200 MPa a v prípade prúdovej hustoty 0,2 mA·cm⁻² klesla o 100 MPa oproti pôvodnému stavu. Avšak k vodíkovému skrehnutiu nedošlo, naopak hodnoty ťažnosti A_{50} boli dokonca namerané vyššie, čo sa prejavilo na zápornej hodnote indexu vodíkového skrehnutia.



Obrázok 31 - Stĺpcový diagram mechanických vlastností vo variante s použitím roztoku 0,5M H₂SO₄ + KSCN

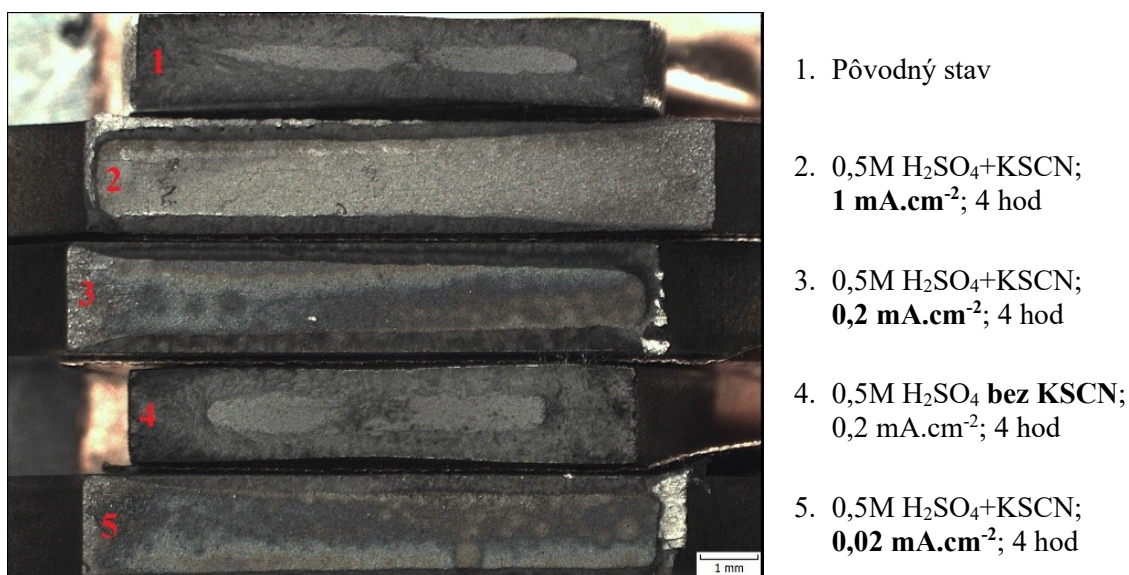


Obrázok 32 - Stĺpcový diagram mechanických vlastností vo variante s roztokom 0,5M H₂SO₄ bez použitia KSCN

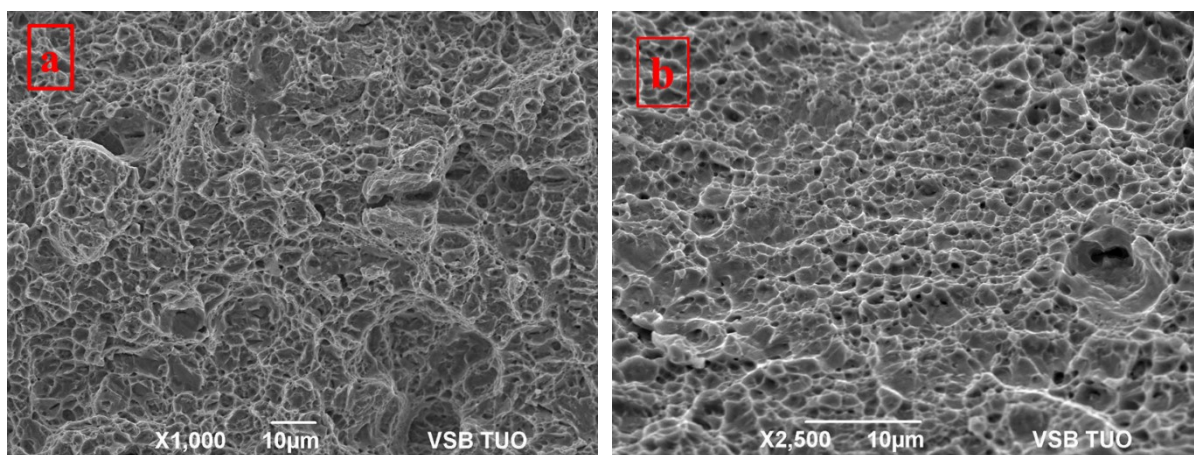
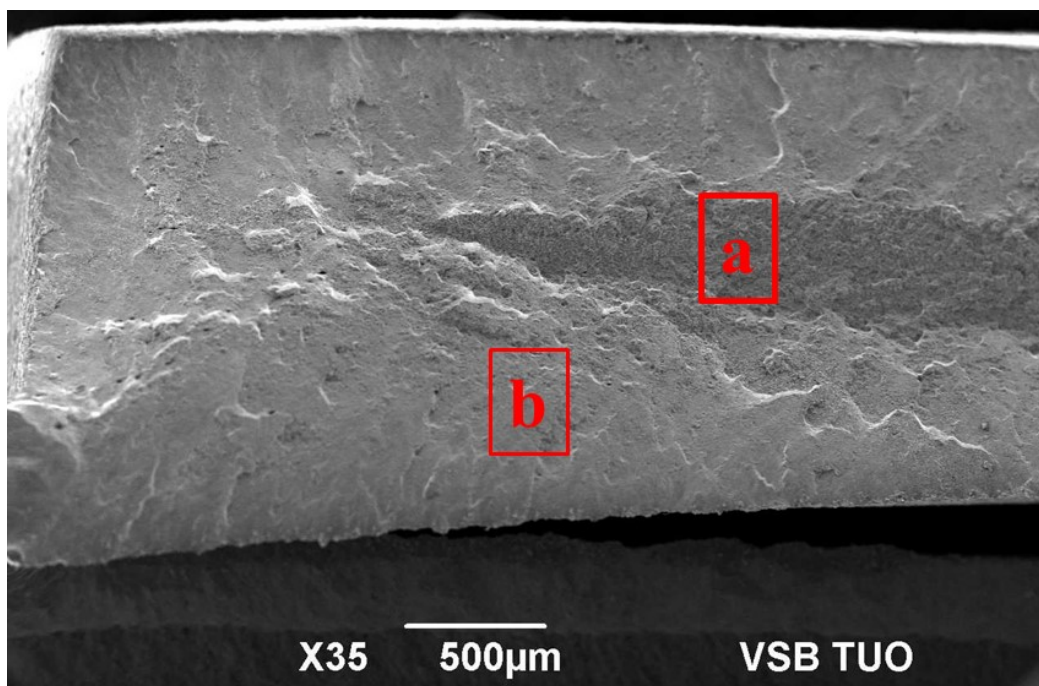
3.4 Fraktografická analýza

Fraktografická analýza po ťahových skúškach bola hodnotená na riadkovacom elektrónovom mikroskope JEOL 6490LV v móde sekundárnych elektrónov. Pre túto analýzu boli vybrané vzorky z každej varianty skúšania, to znamená pri rôznych prúdových hustotách a pri rôznom použitom elektrolyte. Na obrázku 33 sú zobrazené pre porovnanie všetky lomové plochy pri menšom zväčšení.

Na obrázku 34 je vidieť lomová plocha pôvodného stavu bez vodíkovania. Na tomto lome by sa mohlo zdať, že v strede lomovej plochy sa bude nachádzať krehké porušenie, avšak v strede aj na okraji lomovej plochy sa nachádza transkryštalický tvárny (húževnatý) lom s jamkovou morfológiou.



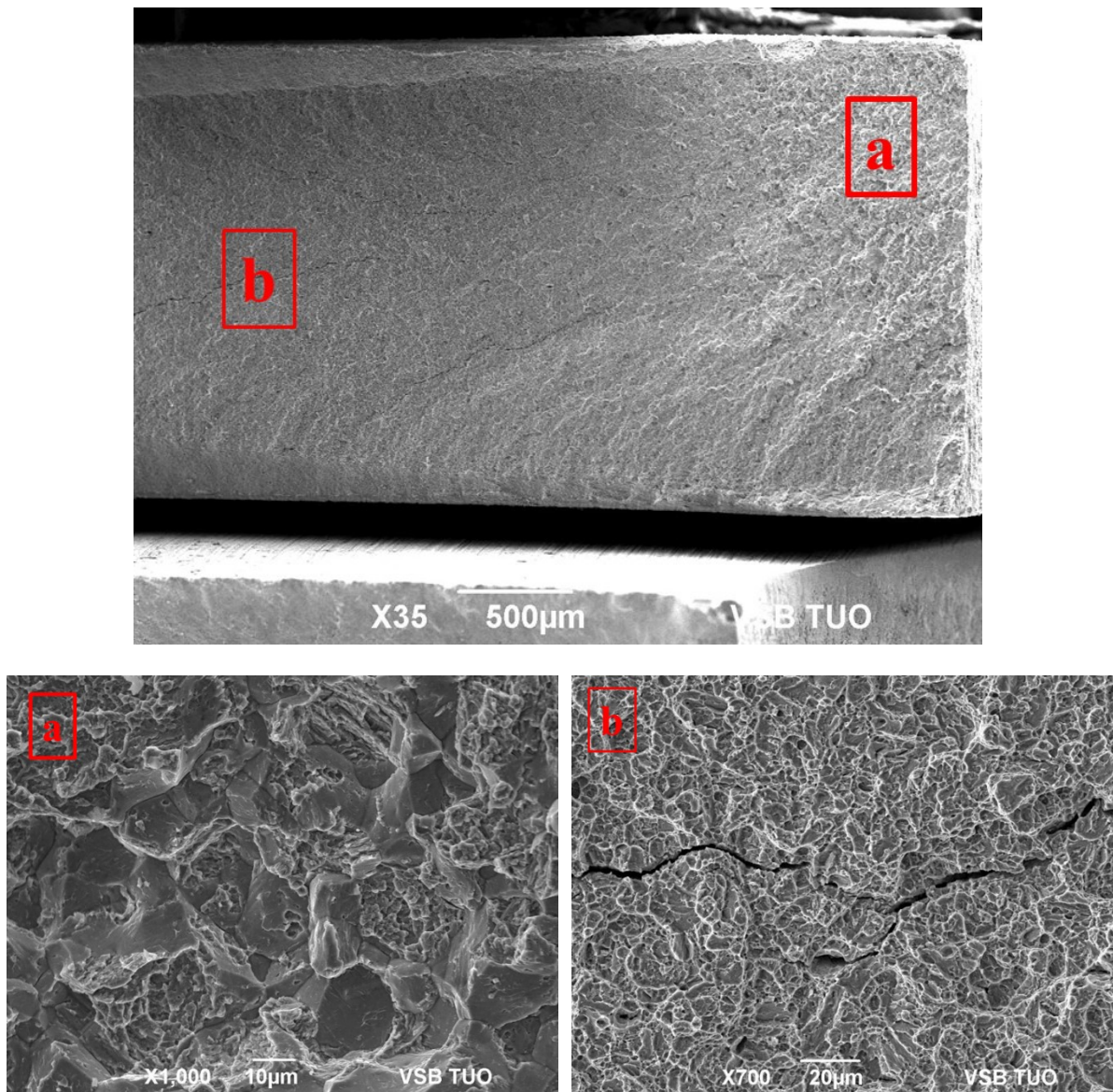
Obrázok 33 - Lomové plochy rôznych variant skúšania (LM)



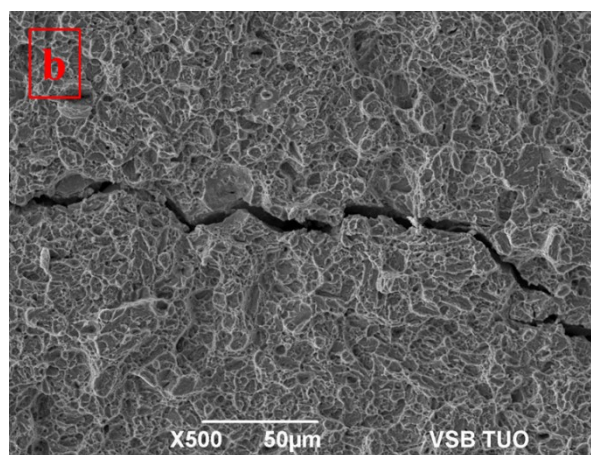
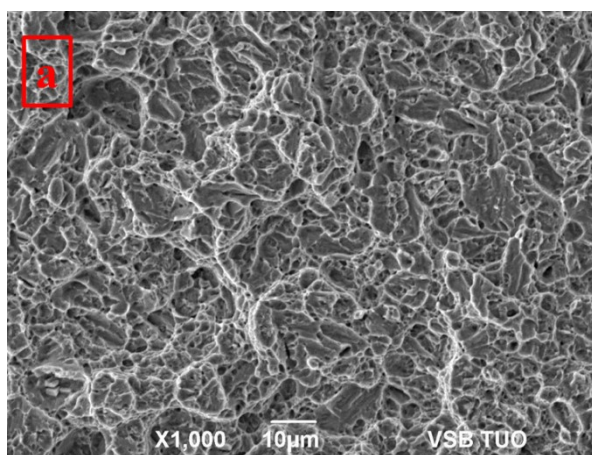
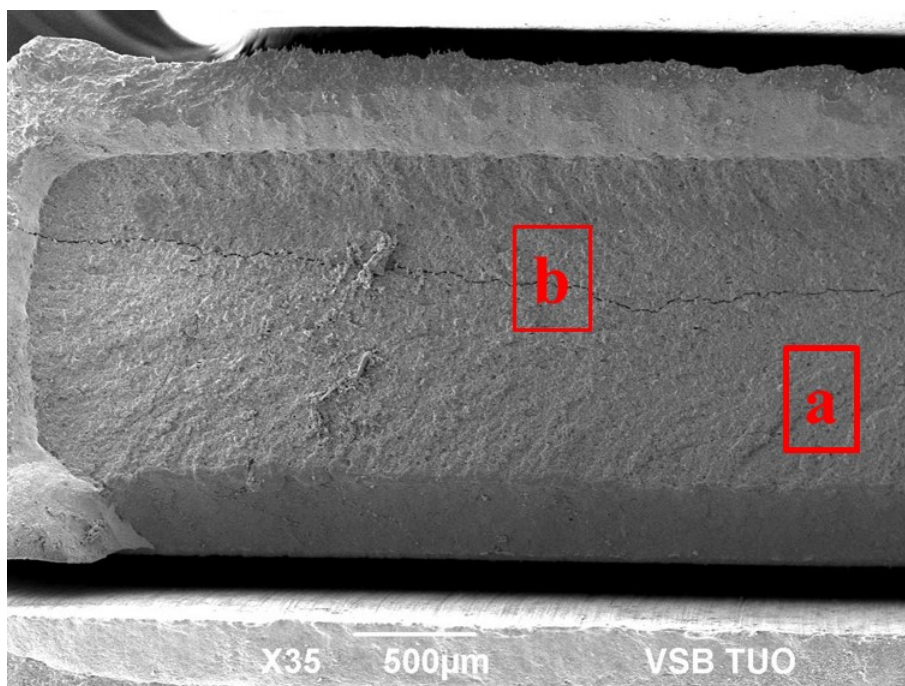
Obrázok 34 - Lomová plocha pôvodnej vzorky, a) v strede, b) na okraji plochy sa nachádza transkryštalický tvárny lom s jamkovou morfológiou (SEM-SE)

V prípade vodíkovania v roztoku $0,5\text{H H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ pri prúdovej hustote $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ došlo k najväčšiemu vodíkovému skrehnutiu, kde I_{emb} dosahovalo takmer 100 %. Na obrázku 35 je v hornej časti zobrazený náhľad lomovej plochy po ťahovej skúške po vodíkovaní. Lomová plocha, kde sa trhlina začala iniciovať (obrázok 35a), mala charakter interkryštalického a transkryštalického krehkého lomu. Aj keď je vodíková krehkosť tak vysoká, a bolo očakávané že stred lomovej plochy bude krehký lom, sa skôr javí ako zmes transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu a tvárneho lomu (obrázok 35b a 36a). V centrálnej časti lomovej plochy je možno okrem zmiešaného lomu vidieť sekundárne trhliny (obrázok 35b a 36b). Na lomovej ploche sa ďalej vyskytovala sekundárna trhlina dlhá cez celú šírku lomovej plochy (obrázok 36b). Je vidieť že trhlina sa šírila interkryštalicky, to znamená po hraniciach zŕn.

Dolom po okraji lomovej plochy bol už tvorený transkryštalickým tvárnym lomom s jemnou jamkovovou morfológiou. Vplyv inklúzií na iniciáciu kvazištepného lomu vyvolaného vodíkovým skrehnutím sa v tomto prípade nepotvrdil, resp. na lomovej ploche neboli nájdené žiadne rybíe oká.

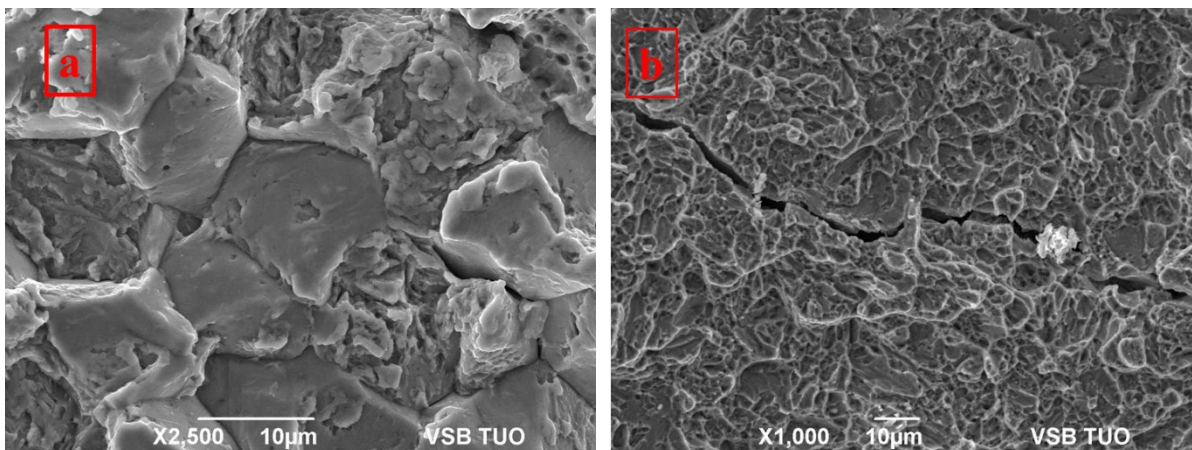


Obrázok 35 - Lomová plocha vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ pri prúdovej hustote $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ v oblasti iniciácie lomu, a) zmes interkryštalického a transkryštalického krehkého lomu, b) zmes transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu a tvárneho lomu, sekundárne trhliny (SEM-SE)



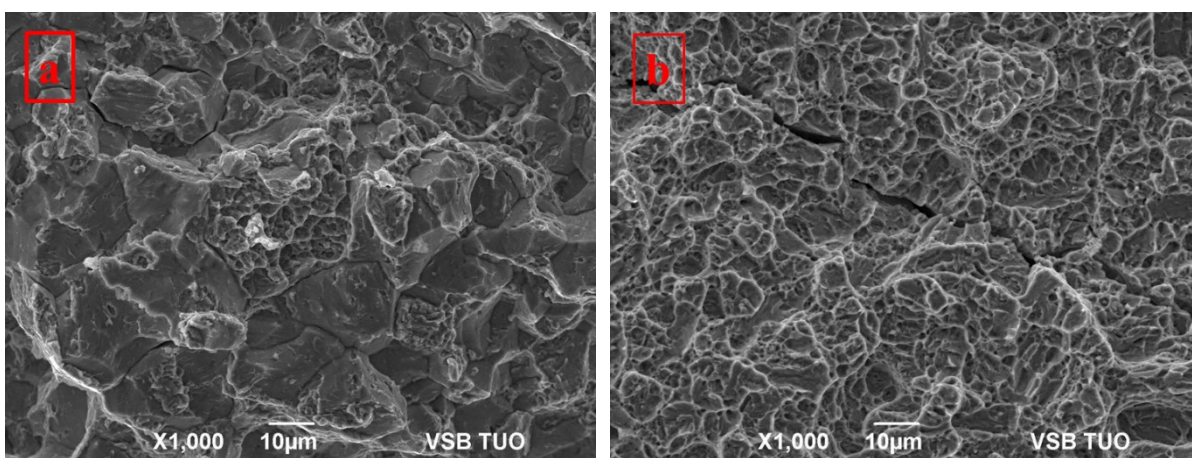
Obrázok 36 - Lomová plocha vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ pri prúdovej hustote $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a) zmes transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu a tvárneho lomu, b) centálna sekundárna trhlina (SEM-SE)

Na obrázku 37 je zobrazená lomová plocha vzorky, ktorá bola vodíkováná za použitia roztoku 0,5M H_2SO_4 s KSCN ale pri prúdovej hustote $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lom má rovnaký charakter ako v prípade predchádzajúcom. Pri iniciácii mal lom charakter interkryštalického a transkryštalického krehkého lomu (obrázok 37a). Vodíková krehkosť bola rovnako vysoká a lom tvorila zmes transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu a tvárneho lomu a sekundárne trhliny (obrázok 37b). Nevyskytovala sa tu však centrálna sekundárna trhlina.



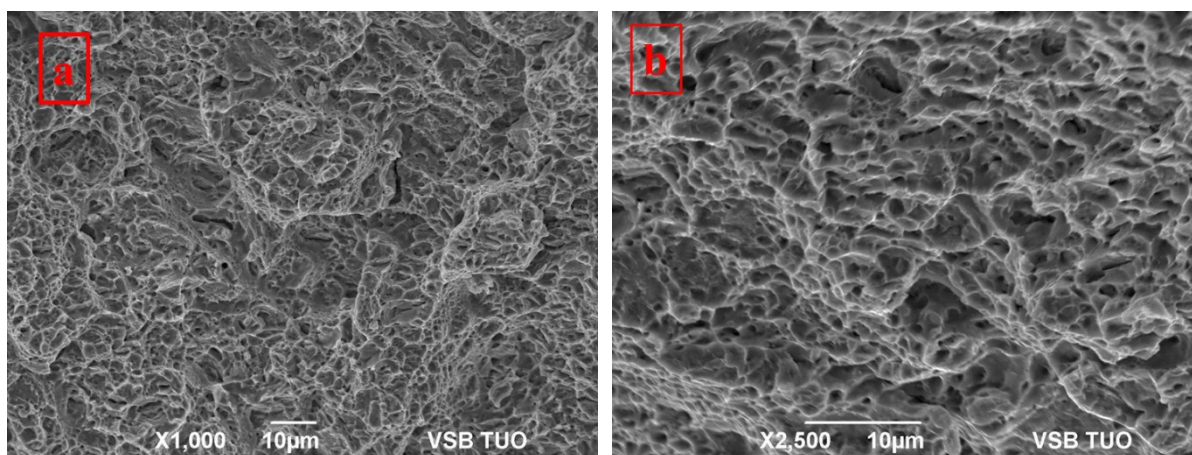
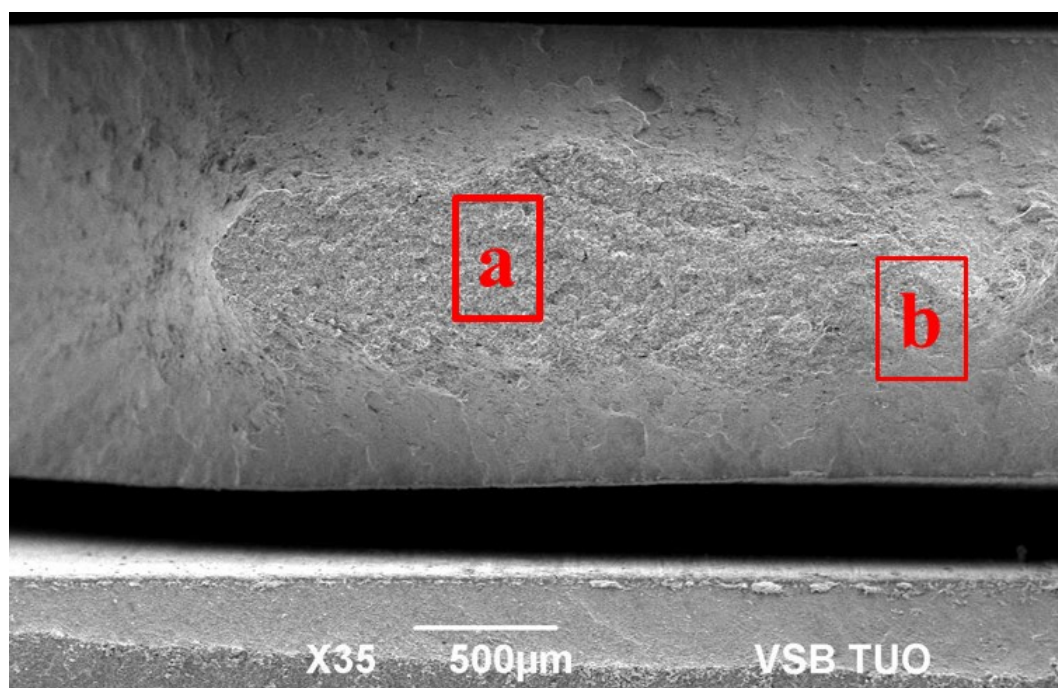
Obrázok 37 - Lomová plocha vodíkovanej vzorky v roztoku 0,5M H_2SO_4 + KSCN pri prúdovej hustote $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a) zmes interkryštalického a transkryštalického krehkého lomu, b) zmes transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu a tvárneho lomu, sekundárna trhlina (SEM-SE)

Posledná varianta vodíkovania v roztoku s pridaním KSCN pri prúdovej hustote $0,02 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ je uvedená na obrázku 38. Narozdiel od predchádzajúcich variant vodíkovania sa v centralnej časti lomovej plochy vyskytovali len menšie sekundárne trhliny a lom sa javil viac jamkovitý. Iniciácia lomu prebieha opäť krehkým mechanizmom.



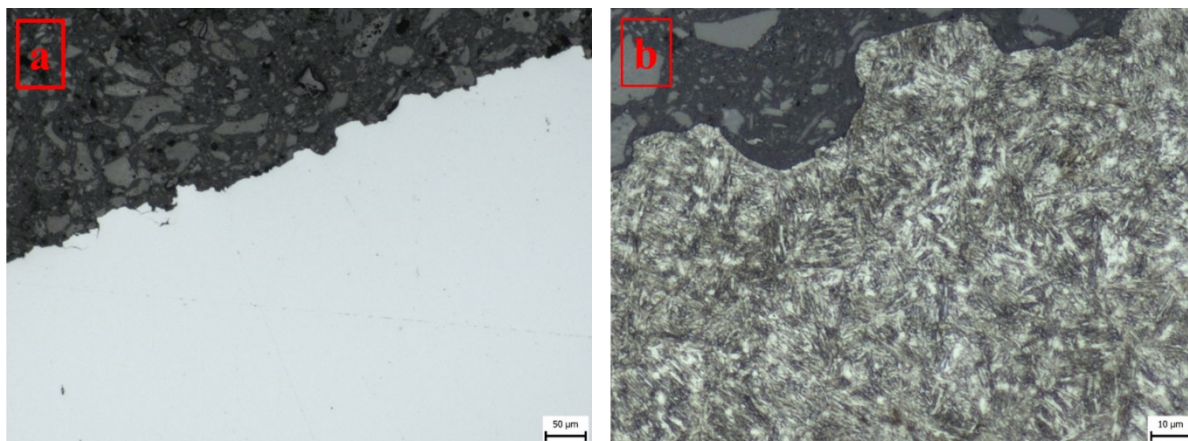
Obrázok 38 - Lomová plocha vodíkovanej vzorky v roztoku 0,5M H_2SO_4 + KSCN pri prúdovej hustote $0,02 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a) zmes interkryštalického a transkryštalického krehkého lomu, b) zmes tvárneho lomu a prípadne transkryštalického štepného alebo kvazištepného lomu, menšie sekundárne trhliny (SEM-SE)

Na obrázku 39 je zobrazená lomová plocha vzorky, ktorá bola vodíkováná v roztoku 0,5M H₂SO₄ bez použitia KSCN pri prúdovej hustote 1 mA·cm⁻². V hornej časti obrázku je vidieť náhľad lomovej plochy. V oblasti a) a tiež v oblasti b) na obrázku 39 je vidieť, že lom sa šírila transkryštalickým tvárnym mechanizmom s jamkovou morfológiou. Rozdielny charakter lomu môže byť spôsobený zmenou mikroštruktúry od povrchu do stredu vzorky, ako bolo uvedené na obrázku 19 a 23.

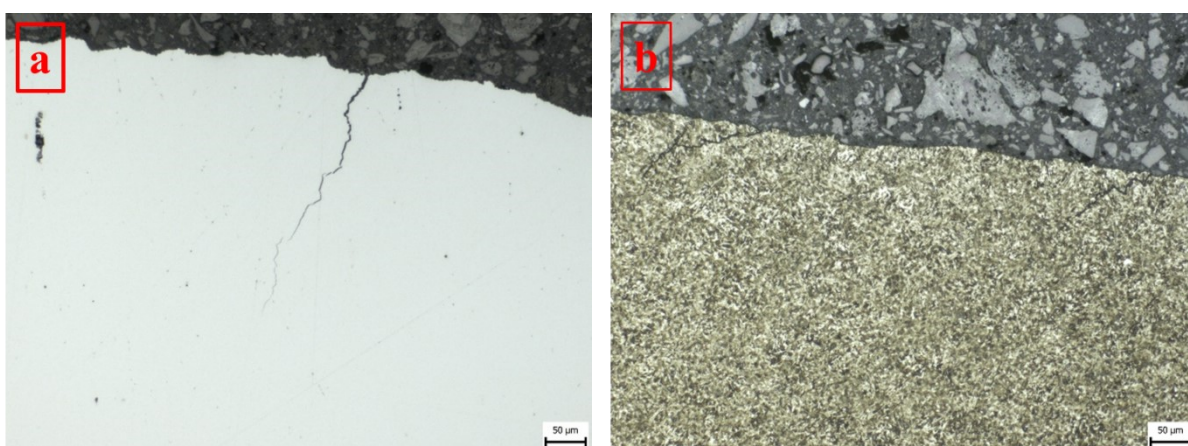


Obrázok 39 - Lomová plocha vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M H₂SO₄ bez použitia KSCN pri prúdovej hustote 1 mA·cm⁻², a) a b) transkryštalický tvárny lom (SEM-SE)

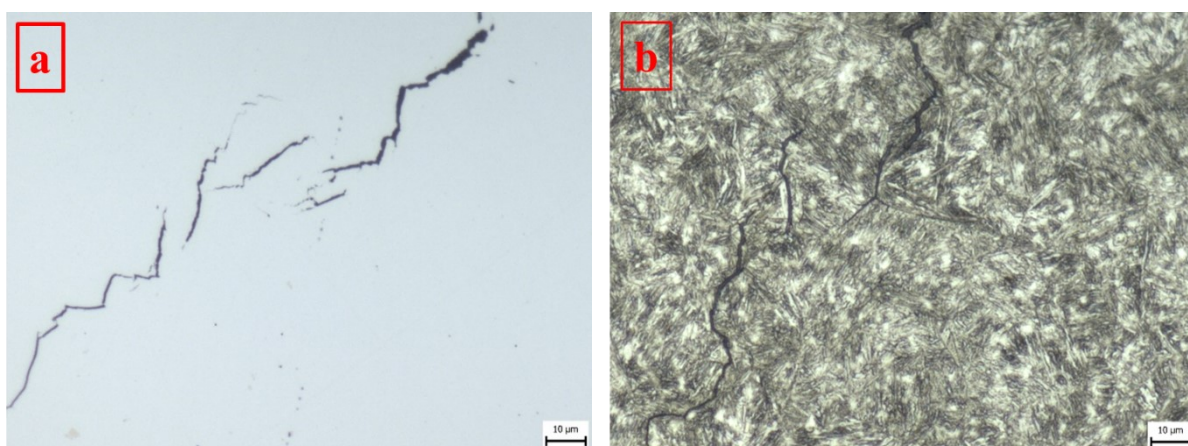
Pre úplnosť bola fraktografická analýza doplnená o dokumentáciu profilu lomovej plochy pre vzorku vodíkovú v roztoku 0,5M H₂SO₄ s prídavkom KSCN pri prúdovej hustote 1 mA·cm⁻². Na obrázku 40 je zrejímavá oblasť iniciácie lomu, na obrázkoch 41 a 42 sú vidieť sekundárne trhliny, ktoré sa šíria interkryštalicky do objemu materiálu do hĺbky asi 300 μm.



Obrázok 40 - Lomová čiara vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M H_2SO_4 + KSCN pri prúdovej hustote $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, miesto krehké iniciácie lomu, a) leštený stav, b) leptaný stav (LM)



Obrázok 41 - Lomová čiara vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M H_2SO_4 + KSCN pri prúdovej hustote $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, sekundárnej interkryštalickej trhliny, a) leštený stav, b) leptaný stav (LM)



Obrázok 42 - Lomová čiara vodíkovej vzorky v roztoku 0,5M H_2SO_4 + KSCN pri prúdovej hustote $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, detail sekundárnej interkryštalickej trhliny, a) leštený stav, b) leptaný stav (LM)

4 Záver

Cieľom teoretickej časti tejto diplomovej práce bolo detailne opísať vysokopevné ocele AHSS (Advanced High Strength Steel), konkrétne ocele vyrobené procesom tepelného spracovania Q&P (Quenching and Partitioning), ich výrobu, chemické zloženie, tepelné spracovanie, štruktúru a použitie. V ďalšej časti bola podrobnejšie opísaná vodíková krehkosť, jej mechanizmy a pôsobenie vplyvu vodíku na vysokopevné ocele tretej generácie.

Praktická časť práce sa zaoberala elektrolytickým vodíkováním Q&P ocele 42SiCr. Podmienky vodíkovaní boli rôzne, pričom sa menilo zloženie použitého elektrolytu a použitá prúdová hustota v obvode elektrolytického vodíkovaní. Cieľom experimentu bolo zistiť vplyv vodíku na mechanické vlastnosti ocele spracovanej špeciálnym tepelným spracovaním založeným na kalení a prerozdelení uhlíku z martenzitu do netransformovaného austenitu. Bolo veľmi dôležité dosiahnuť množstvo zvyškového austenitu okolo 10 %, pretože zvyškový austenit zaistíuje TRIP efekt, ktorý vedie k zvýšeniu húževnatosti pri deformácii ocele a z nej vyrobených dielov, napr. pre automobilový priemysel, a zároveň sa chová ako ireverzibilná pasca zachytávania vodíka. Pri deformácii však dochádza k premene na deformačne indukovaný martenzit, ktorý je veľmi náchylný k vodíkovej krehkosti.

Výstupom tejto diplomovej práce je, že vodík, ktorý pôsobil v oceli 42SiCr zmenil jeho mechanické vlastnosti a na základe zmeny jeho plastických vlastností bolo možné vyhodnotiť index vodíkového skrehnutia I_{emb} . Mechanické vlastnosti pôvodného stavu boli $R_m = 1857$ MPa, $R_{p0,2} = 837$ MPa a $A_{50} = 8,9$ %. Bolo zistené, že pri použití roztoku elektrolytu s prídavkom thiokyanatanu draselného (KSCN) pri prúdovej hustote $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ za doby pôsobenia 4 hodiny klesla medza pevnosti na hodnotu $R_m = 782$ MPa, medza klzu klesla na $R_{p0,2} = 782$ MPa a ťažnosť klesla na $A_{50} = 0,2$ %. Index vodíkového skrehnutia v tomto prípade skúšania bol najväčší, a teda $I_{emb} = 98,3$ %. Pri znížení prúdovej hustoty na hodnotu $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a tým zníženie obsahu vodíka v oceli, bol index vodíkového skrehnutia stále veľmi vysoký, teda $I_{emb} = 96,2$ %. A pri najnižšej hodnote prúdovej hustoty $0,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sa index vodíkového skrehnutia príliš neznížil a bol $I_{emb} = 89,6$ %. Následne bol použitý roztok bez prídavku thiokyanatanu draselného (KSCN) pri prúdovej hustote $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a dobe vodíkovaní 4 hodiny. V tomto prípade sa ukázalo mierne zvýšenie medze pevnosti $R_m = 1870$ MPa, pokles medze klzu $R_{p0,2} = 615$ MPa a zvýšenie ťažnosti $A_{50} = 10,8$ %. Zvýšenie ťažnosti mohlo byť spôsobené lokálne zvýšenou plasticitou pôvodného materiálu vlivom vodíka, to znamená že v tomto prípade mal veľmi malý obsah vodíka pozitívny prínos na mechanické vlastnosti. Ale

je tiež možné, že sa tu mohol prejavil vplyv mierne rozdielne štruktúry, ktorá mohla vzniknúť pri laboratórnom tepelnom spracovaní.

Ďalším bodom experimentálnej časti práce bolo skúmanie lomových plôch vzoriek po ťahovej skúške, tzv. fraktografia. Na lomových plochách všetkých vzoriek po vodíkovani v roztoku s prídavkom KSCN prevažoval lom zmiešaný transkryštalický štepový alebo kvazištepový a tvárny. K iniciácii lomu došlo interkryštalickým krehkým mechanizmom, teda po hraniciach zŕn. Sekundárne trhliny kolmé k lomovej ploche mali takisto interkryštalický charakter. Na lomových plochách vzoriek, ktoré boli vodíkované v roztoku bez prídavku KSCN, bol pozorovaný iba transkryštalický tvárny lom s jamkovou morfológiou. Vplyv inklúzií na iniciáciu kvazištepového lomu vyvolaného vodíkovým zkrechnutím sa v tomto prípade nepotvrdil, resp. na lomovej ploche neboli nájdené žiadne rybí oká.

Výsledky zistené pre O&P oceľ je možné porovnať s oceľami TRIP 780 [26] a oceľami DP600 [27]. Oceľ 42SiCr má v porovnaní s týmito dvomi oceľami omnoho vyššiu medzu pevnosti a tiež vyššiu medzu klzu. Z práce [26] vyplýva, že pôvodné vlastnosti ocele TRIP 780 boli: $R_m = 900$ MPa, $R_{p0,2} = 521$ MPa, $A_{50} = 34$ % a po vodíkovani sa znížila medza pevnosti na hodnotu 752 MPa, medza klzu sa zvýšila na 558 MPa a ťažnosť sa snížila na 6 %. Ďalej v práci [27] boli pre oceľ DP600 zistené hodnoty $R_m = 626$ MPa, $R_{p0,2} = 406$ MPa a $A_{50} = 24$ % pred vodívaním a po navodíkovani bola medza pevnosti $R_m = 630$ MPa, medza klzu $R_{p0,2} = 416$ MPa a ťažnosť klesla na $A_{50} = 15$ %. Pri porovnaní výsledkov je teda možné konštatovať, že ocele tretej generácie, teda Q&P, majú oproti oceliam prvej (TRIP) a druhej (DP) generácie omnoho vyššie mechanické vlastnosti. Naopak však sú aj viac náchylnejšie na vodíkovú krehkosť. V prípade TRIP ocelí bolo vodíkové skrechnutie vyjadrené I_{emb} 83,3 % a v prípade DP ocelí 36,1 %.

5 Literatúra

- [1] JING, S. a HAO, Y. Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hot-dipping galvanization during Q&P process. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2013. **586**, 100-107 [citované 20. 06. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509313008848>
- [2] MELICHEROVÁ, M. *Vodíkové skrehtnutie TRIP ocelí po predchádzajúcej deformácii*. Ostrava, 2019. Bakalárska práca. Vysoká škola báňská - technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Petra Váňová, Ph.D.
- [3] WANG, L. a SPEER, J. G. Quenching and Partitioning Steel Heat Treatment. *Feature* [online]. 2013. **2**, 268-281 [citované dňa 21. 07. 2020]. DOI 10.1007/s13632-013-0082-8. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s13632-013-0082-8.pdf>
- [4] NOVÁK, V. *Možnosť použitia vysokopevnostných ocelí pri výrobe karosárskych výlisků*. Praha, 2018. Diplomová práca. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Ing. František Tatíček, Ph.D.
- [5] SANTOFIMIA, M.J., NGUYEN-MINH, T., ZHAO, L., PETROV, R., SABIROV, I. a SIETSMA, J. New low carbon Q&P steels containing film-like intercritical ferrite. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2010. **527**, 6429-6439 [citované dňa 03. 08. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310007161>
- [6] YANG, J., SONG, Y., LU, Y., GU, J. a GUO, Z. Effect of ferrite on the hydrogen embrittlement in quenched-partitioned-tempered low carbon steel. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2018. **712**, 630-636 [citované 21. 07. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509317316301?via%3Dihub>
- [7] SUN, J., YU, H., WANG, S. a FAN, Y. Study of microstructural evolution, microstructure-mechanical properties correlation and collaborative deformation-transformation behavior of quenching and partitioning (Q&P) steel. *Materials Science & Engineering A* [online]. 201. **596**, 89-97 [citované dňa 03. 08. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509313014287>
- [8] LAWRENCE, CH., SEO, J. E. a COOMAN, B. Near – A_{c3} austenitized ultra-fine-grained quenching and partitioning (Q&P) steel. *Scripta Materialia* [online]. 2016. **123**, 69-72

- [citované 11. 07. 2020]. ISSN 1359-6462. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964621630238X>
- [9] CHENG, G., CHOI, K. S., HU, X. a SUN, X. Determining individual phase properties in a multi-phase Q&P steel using multi-scale indentation tests. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2016. **652**, 384-395. [citované 11. 07. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509315306596>
- [10] SEO, E. J., CHO, L., ESTRIN, Y. a COOMAN B. Microstructure-mechanical properties relationships for quenching and partitioning (Q&P) processed steel. *Acta Materialia* [online]. 2016. **113**, 124-139 [citované 21. 07. 2020]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645416303160>
- [11] LANGMAJEROVÁ, L. *Termomechanické zpracování vícefázových vysokopevných ocelí*. Plzeň, 2013. Dizertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Školitel' Prof. Dr. Ing. Bohuslav Mašek
- [12] PENG, F., XU, Y., GU, X., WANG, Y., LIU, X. a LI, J. The relationships of microstructure-mechanical properties in quenching and partitioning (Q&P) steel accompanied with microalloyed carbide precipitation. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2018. **723**, 247-258. [citované dňa 05. 08. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150931830409X>
- [13] VANĚK, M. *Vývoj modelů chování Al slitin pro aplikace v numerických simulacích svařování a tepelného zpracování*. Brno, 2017. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Školitel' Doc. Ing. Ladislav Daněk, CSc.
- [14] LIU, Q., ZHOU, Q., VENEZUELA, J., ZHANG, M. a ATRENS, A. The role of the microstructure on the influence of hydrogen on some advanced high-strength steels. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2018. **715**, 370-378. [citované dňa 16. 08. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509317316854>
- [15] LOVICU, G., BAGLIANI, E. P., DE SANCTIS, M., DIMATTEO, A., ISHAK, R. a VALENTINI, R. Hydrogen embrittlement of a medium carbon Q&P steel. *Metallurgia fisica* [online]. 2013. **6**, 3-10. [citované dňa 16. 08. 2020]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1022.4999&rep=rep1&type=pdf>
- [16] ZHU, X., LI, W., ZHAO, H., WANG, L. a JIN, X. Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q&P) treated steel. *International journal of hydrogen energy* [online]. 2014. **39**, 13031-13040.

- [citované 15. 08. 2020]. ISSN0360-3199. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914017583?casa_token=fMitFz9gfrkAAAAA:wVwLJR62EXiGUpi9amleTpP6gC5AMtklr9AU5pDaU9uEu8ziR3YJOIJto8k_M0Umu2qhRe9TS42u
- [17] ZHU, X., ZHANG, K., LI, W. a JIN, X. Effect of retained austenite stability and morphology on the hydrogen embrittlement susceptibility in quenching and partitioning treated steels. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2016. **658**, 400-408. [citované dňa 16. 08. 2020]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509316301423?casa_token=aYRZL-9A3xEAAAAA:JNMlktyt8u9V4fNdKS5AJmDUdnC8kGAuVALj0L97lktRPMnxupb4jvOtlVAWpghjDZCBU95eF_hG
- [18] ZHU, X., LI, W., HSU, T.Y., ZHOU, S., WANG, L. a JIN, X. Improved resistance to hydrogen embrittlement in a high-strength steel by quenching-partitioning-tempering treatment. *Scripta Materialia* [online]. 2015. **97**, 21-24. [citované dňa 16. 08. 2020]. ISSN 1359-6462. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646214004382?casa_token=IY3_RQX2VI0AAAAA:03NRlaxJou5tLqI9V-2kgQBb5UHjV3NNpVaaLW3ggVZnNbsSiAiBf7RZD72DT5n6g0ClMyjkmqz1
- [19] LIU, Q., ZHOU Q., VENEZUELA, J., ZHANG, M. a ATRENS, A. Evaluation of the influence of hydrogen on some commercial DP, Q&P and TWIP advanced high-strength steels during automobile service. *Engineering Failure Analysis* [online]. 2018. **94**, 249-273. [citované dňa 20. 08. 2020]. ISSN 1350-6307. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350630718306599>
- [20] LIU, Q., ZHOU, Q., VENEZUELA, J., ZHANG, M. a ATRENS, A. Hydrogen influence on some advanced high-strength steels. *Corrosion Science* [online]. 2017. **125**, 114-138. [citované dňa 20. 08. 2020]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X17304493>
- [21] SOJKA, J. *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. 1. Ostrava: Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a materiálového inženýrství, 2007. ISBN978-80-248-648-7.
- [22] LIU, Q., ZHOU, Q., VENEZUELA, J., ZHANG, M. a ATRENS, A. Hydrogen Concentration in Dual-Phase (DP) and Quenched and Partitioned (Q&P) Advanced High-Strength Steels (AHSS) under Simulated Service Conditions Compared with Cathodic

- Charging Conditions. *Advanced engineering materials* [online]. 2016. **18**, 1588-1600. [citované 20. 08. 2020]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adem.201600217>
- [23] LYNCH, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews*, 2012, Vol. 30, Issue 3-4, pp. 105-123.
- [24] HYSPECKÁ, L. a MAZANEC, K. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Praha: Academia nakladatelství Československé akademie věd, 1978. 509-21-827.
- [25] WorldAutoSteel, *Steel Definitions*, 2018. Dostupné z: <https://www.worldautosteel.org/steel-basics/automotive-steel-definitions/>.
- [26] BRUCHÁČEK, A. *Vliv vodíku na mechanické vlastnosti oceli TRIP 780*. Ostrava, 2017. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Petra Váňová, Ph. D.
- [27] SPINU, A. *Vodíkové zkřehnutí DP ocelí*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Petra Váňová, Ph. D.